UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE TANGER



DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

RECUEIL DES CORRIGES DES EPREUVES DES CONTRÔLES CONTINUS ET EXAMENS PASSES DU MODULE C121/2 (99-03)

ENSEIGNANT : KHADIJA ZIAT

2003

F.S.T – B.P 416 -TANGER - Tél. : 39.39.54/55 - Fax : 39.39.53



ENNONCES

CC1, CC2 et examen 98/99 (1-13)

1- Soit un litre d'acide acétique CH_3COOH, M/10, quel volume d'eau faut–il ajouter que le taux de dissociation de l'acide soit multiplié par deux. Quel sera alors le pH ? Données : pKa = 4.75.

2- Soit une solution aqueuse de chaux de molarité 0.03M. Calculer le PH en supposant :

a- que la chaux se comporte comme une base forte ?
b- que le pK du couple $Ca^{2+}/CaOH$ vaut 12,7.

3- On considère une solution décimolaire A d'un monoacide faible AH de pH 5.17 et une solution décimolaire B d'un monoacide faible A'H, de pH 2.87. Dans tout le problème on négligera la concentration en ions OH^- libres devant la concentration en ions H_3O^+.

a- Calculer les coefficients de dissociation α et α' des acides AH et A'H, respectivement. Que peut-on conclure au sujet de la force des deux acides ?
b- Calculer les constantes d'acidité K_a et $K_{a'}$ des acides AH et A'H.
c- A 10 mL de la solution B est ajoutée une solution de soude normale. Calculer le pH du mélange au point d'équivalence. Démontrer la formule utilisée.

4- On dispose de deux solutions contenant un acide HA ($Ka_{(HA)} = 1.3.10^{-4}$) avec un pH=2.5 et un acide HB ($K_{b(HB)} = 2.0.10^{-5}$) avec un pH égal à 2.9. Etablir la relation : $\left[H_3O^+\right] = \sqrt{K_aC_a + K_bC_b}$ avec C_a et C_b sont les concentrations initiales en acide HA et HB. On négligera les concentrations A^- et B^- devant les concentrations HA et HB.

5-a- Qu'appelle t-on produit de solubilité PAg_2CrO_4, du chromate d'argent ?
Sachant que $P(Ag_2CrO_4) = 4.10^{-12}$, quelle est exprimée en molécule-gramme, la solubilité du chromate d'argent dans un litre d'eau distillée.

b- Qu'appelle t-on constante d'instabilité d'un complexe ? On prendra pour exemple l'ion complexe argenti-ammoniac $Ag(NH_3)_2^+$.

On veut dissoudre 0.1 mole de chlorure d'argent dans un litre d'une solution d'ammoniac dans l'eau. Calculer la concentration d'ammoniac (en molécule gramme par litre) qui permet cette dissolution. On donne :
Produit de solubilité du chlorure d'argent : $PAgCl=10^{-10}$; la constante d'instabilité de l'ion argenti-ammoniac $Ag(NH_3)_2^+$: $K = 10^{-7.2}$.

6- La solubilité du chlorure d'argent $AgClO_3$ est 0.52 mol.L^{-1} à 15°C. Si l'on mélange à 15°C, 100 mL d'une solution de chlorate de sodium $NaClO_3$ et 100 mL d'une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$, toutes deux à la concentration de 0.55 mol.L^{-1}, se forme t-il un précipité de chlorate d'argent ?

7- Equilibrer et compléter :



1- Les demi réactions suivantes et préciser si c'est une réaction de réduction ou d'oxydation ?

a- $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$ milieu basique

b- $Cr_2O_7^{--} \rightarrow Cr^{3+}$ milieu acide

2- Les réactions suivantes en milieu acide :

a- $ClO_3^- + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Cl^-$

b- $SO_2 + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+} + HSO_4^-$

8- On considère, en solution acide, les couples redox Cl_2/Cl^- (E° = 1.4 V) et $ClOH/Cl_2$ (E° = 1.6 V).

1- Ecrire les équations équilibrées de ces deux réactions.

2- Ecrire la réaction d'oxydoréduction globale lorsque les deux couples sont mis en présence.

3- Calculer la force électromotrice de la pile constituée à partir de ces deux couples. On donne : $[Cl_2] = 10^{-2}$ mol.L^{-1} ; [ClOH] 10^{-1} mol.L^{-1} ; $[Cl^-] = 0.5$ mol.L^{-1} et pH = 2.

4- Calculer la valeur de la constante K_c de cette réaction ?

5- Etablir, pour chaque couple, la relation entre la valeur du potentiel d'électrode et le pH ?

9- Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant subit une .... le réducteur subit une ....L'oxydant du couple le plus fortement .... oxyde le .... du couple le moins fortement .... (ou le plus fortement ....).

10- On réalise à 25°C, une réaction dont l'énergie d'activation vaut 80 kJ; sa constante de vitesse vaut alors 10^{-2} min^{-1}. Pour qu'elle soit cinquante fois plus rapide, à quelle température faudrait-il la réaliser ?

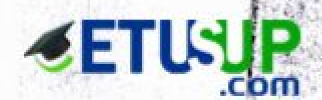
11- Une réaction d'ordre 1 est réalisée avec une concentration en réactif égal à 2 mol.L^{-1}. On observe qu'après 150 min il n'en reste que 0.25 mol.L^{-1}. Quel est le temps de demi réaction de cette réaction. Combien vaut sa constante de vitesse ? Combien de temps faudrait t-il attendre pour que le réactif soit consommé à 99% ?

12- On mélange 100 cm^3 d'une solution molaire d'ammoniac, NH_3, avec 400 cm^3 d'une solution de chlorure d'ammonium, NH_4Cl, de concentration 0.5 mol.L^{-1} (pKa de NH_4^+ = 9.3).

1- Calculer le pH de la solution obtenue ? En déduire la nature du mélange formé.
2- On ajoute un excès de $Fe(OH)_2$ solide. Calculer la masse de Fe^{2+} dissoute dans cette solution (le volume de la solution reste constant). On donne : produit de solubilité de $Fe(OH)_2 = 10^{-15}$; masse atomique du Fe = 56.

13- Le produit de solubilité de $AgNO_2$ est de 10^{-4}. Le pKa de l'acide HNO_2 est égal à 3.3.

1- Quel sera l'effet d'une diminution du pH du milieu sur la solubilité de $AgNO_2$? Justifier la réponse à partir des équilibres mis en jeu. On admettra que Ag^+ est un ion indifférent dans ces conditions.
2- Quel sera l'effet d'une diminution du pH du milieu sur la solubilité de AgCl ?



3- Soit 100 cm^3 d'une solution décimolaire de HNO_3. On ajoute 5 10^{-3} moles de $AgNO_2$. Quelle serait la valeur du pH de la solution obtenue ? On admet que tout $AgNO_2$ est dissous et qu'il n y a pas de variation de volume. Les approximations éventuelles utilisées dans le calcul doivent être justifiées.

CC1, CC2 et examen 99/00 (14-21)

14-1- On dispose d'une solution A contenant 3 moles par litre d'acide cyanhydrique HCN.

a- Quel volume de solution A, exprimé en millilitre, faut-il prendre pour préparer un litre de solution B de normalité 0.15 et quel volume d'eau faut-il lui ajouter ?
b- On veut préparer 100 mL de solution C de normalité 0.1. Quel volume de solution B faut-il utiliser et quel volume d'eau faut-il lui ajouter ?

2- Le couple HCN/CN^- possède un pK_a de 9.3.
a- Calculer le pH de la solution B en démontrant la formule utilisée et en justifiant les approximations.
b- On se propose d'effectuer le dosage de la solution C par une solution de soude 0.2 N. Quel volume de soude doit-on ajouter à 20 mL de solution C pour obtenir le point d'équivlance ? Quel sera le pH au point d'équivalence ?

15- En solution aqueuse, à l'équilibre acido-basique

$$NH_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

est associé une constant d'acidité Ka.

1- Ecrire la constante d'acidité qui caractérise cet équilibre.
2- Quelles sont, en dehors de toute approximation, les relations qui permettront de calculer le pH de la solution en fonction de C_0 (concentration initiale de NH_3) et du produit ionique de l'eau Ke ?
3- Sachant que la solution d'ammoniaque se comporte comme une base faible, quelles sont les approximations que l'on peut envisager ?
4- Si les approximations sont vérifiées, comment s'exprimera le pH de la solution, en fonction du pKa, pKe et de C_0 ?

16-1- Une solution (A) contient 85 g d'ammoniac par litre. Quelle est sa normalité ?
2- Quel volume doit-on prendre, de la solution (A), pour préparer 100 cm^3 d'une solution (B) décinormale ?
3- Calculer le pH de la solution (B). Démontrer la formule utilisée.
4- On veut doser, à l'aide de cette solution (B), une solution d'acide nitrique HNO_3, qui est un acide fort. Partant de 20 cm^3 de solution de (B), le volume d'acide nécessaire pour atteindre le point d'équivalence est de 25 cm^3. Quelle est la normalité de l'acide ?
On donne pKa = 9.25 ; $M(NH_3)$ = 17 g.

17- L'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ est un composé peu soluble, de masse molaire 58.3 $g.mol^{-1}$ et de produit de solubilité $Ks = 1.2.10^{-11}$ à 18°C. On dissout 5.83 g de ce composé dans un litre d'eau, l'équilibre de dissociation suivant s'établit :

$$Mg(OH)_{2(s)} \Leftrightarrow Mg^{2+}_{aq} + 2\ OH^-_{aq}$$

1- Calculer la concentration des ions Mg^{2+} à l'équilibre, en déduire la solubilité $Mg(OH)_2$ en $g.L^{-1}$.

2- Calculer la concentration des ions OH^-, en déduire le pH de la solution à l'équilibre.

3- Si on veut augmenter la quantité de $Mg(OH)_2$ dissoute, quels moyens simples proposeriez vous ?

4- A quel pH est-il possible de séparer $Ca(OH)_2$ de $Mg(OH)_2$, si ces deux composés se trouvent mélangés au départ ? On supposera qu'une séparation efficace signifie que la concentration maximale que peut atteindre l'hydroxyde le moins soluble vaut 10^{-6} M.
On donne $K's = 5.5.10^{-6}$ de $Ca(OH)_2$.

18- Quelle masse de $KMnO_4$ faut-il peser pour préparer pour préparer un litre de solution N/10. Il faut 9.25 cm^3 de cette solution pour oxyder une solution de 10 cm^3 de $FeSO_4$ en milieu acide. Calculer la normalité des ions Fe^{2+}.
Il faut 12.0 cm^3 de cette solution pour oxyder, toujours en milieu acide, un mélange de 20 cm^3 de la même solution de $FeSO_4$ et 10 cm^3 d'une solution de K_2CrO_4. Ecrire les réactions ayant lieu, en déduire la normalité de la solution contenant l'ion chromate CrO_4^{2-}.
K = 39 ; Mn = 55 ; O = 16.

19- On considère une pile constituée d'une lame de zinc plongée dans une solution de $Zn(NO_3)_2$ (0.01 M) et d'une lame d'argent plongée dans une solution de $AgNO_3$ (0.1 M). Un milliampèremètre branché aux bornes de cette pile indique que le courant électrique circule de l'électrode d'argent vers celle de zinc.

1- Donner le schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.

2- Donner les réactions qui ont lieu au niveau de chaque électrode ainsi que la réaction globale.

3- Sachant que les potentiels E_a de l'anode et E_c de la cathode sont tels que $E_a = -0.819$ V et $E_c = 0.741$ V, déterminer les valeurs des potentiels standards E° ($Zn^{2+}/Zn_{(s)}$) et E° ($Ag_+/Ag_{(s)}$) et Keq.

4- La force électromotrice de la pile devient après une certaine durée d'utilisation égale à 1.5 V, calculer dans ce cas le rapport $R = [Ag^+]^2/[Zn^{2+}]$.

5- Quand la pile est usée, calculer les concentrations finales $[Ag^+]$ et $[Zn^{2+}]$.

6- On ajoute de la soude (NaOH) dans la solution de $Zn(NO_3)_2$ (10^{-2} M) et $AgNO_3$ (10^{-1} M) jusqu'à ce que le pH à l'électrode de Zn devienne égal à 7.5 et celui de l'électrode de Ag prenne la valeur 8.4. Sachant que la f.e.m. de la pile dans ce cas est de 1.56 V et qu'on a précipitation de $Zn(OH)_2$ et Ag(OH), calculer le produit de solubilité Ks de Ag(OH), sachant que K's ($Zn(OH)_2$) = $1.0.10^{-17}$ M.

20- Le pH d'une solution 0.15 M d'éthylamine $C_2H_5NH_2$ est trouvé égal à 12.0.

1- Ecrire la réaction qui a lieu entre l'éthylamine et l'eau. Quelle relation entre la constante d'acidité K_a, la concentration initiale C_0 et le pH peut-on envisager d'utiliser, compte tenu de la situation ainsi constatée ?

2- Quelle est la valeur de la constante d'acidité K_a du couple $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$?

3- Quelle est, dans cette solution, la valeur du rapport $[C_2H_5NH_3^+]/[C_2H_5NH_2]$?

21- Une solution d'acide formique HCOOH (acide faible) a un pH de 2.3.



1- Quelle est la valeur du coefficient α dans cette solution ?

2- Si on ajoute 25 mL d'eau pure à 50 mL de cette solution, quelles ...t les nouvelles valeurs du pH et de α ?

3- Si on mélange 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0.05 M à 50 mL de cette solution, quelles sont les nouvelles valeurs du pH et de α ?

On donne pKa ($HCOOH/HCOO^-$) = 3.8.

CC1, CC2 et examen 00/01 (22-30)

22- Si à un litre d'eau, on ajoute 2 mL d'acide chlorhydrique concentré (12 fois molaire), quel est le pH de la solution dont on peut négliger la variation du volume ?

23- Un diacide AH_2 se dissocie en AH^- puis A^{2-} avec deux constantes d'acidité K_1 et K_2 égales respectivement à 10^{-2} et 10^{-5}. Exprimer la concentration de l'ion A^{2-} en solution en fonction de la concentration globale c et de cet acide ($AH_2 + AH^- + A^{2-}$) et du pH de la solution.

24-1- Calculer le pH de d'une solution aqueuse contenant une mole/litre d'acide phosphorique, H_3PO_4. Justifier les approximations faites.

2- On ajoute une solution de soude de normalité N = (1.000 ± 0.001) N dans (50.0 ± 0.1) cm^3 de solution précédente. Calculer le volume de soude nécessaire pour neutraliser la première fonction acide :

$$H_3PO_4 \Leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$$

3- Calculer la valeur des pH correspondant aux trois solutions d'effet tampon maximal obtenues au cours de la neutralisation par la soude de chacune des trois fonctions d'acide de H_3PO_4.

4- Déterminer le pH des points équivalents correspondant à la neutralisation par la soude des trois fonctions acides de H_3PO_4.

5-a- Calculer le rapport $[H_3PO_4]/[H_2PO_4^-]$ au point de neutralisation de la première fonction acide H_3PO_4 ;

b- Calculer le rapport $[H_2PO_4^-]/[HPO_4^{2-}]$ au point de neutralisation de la deuxième fonction acide $H_2PO_4^-$.

c- Calculer le rapport $[HPO_4^{2-}]/[PO_4^{3-}]$ au point de neutralisation de la troisième fonction acide HPO_4^{2-}.

25- Ag^+ peut former un complexe $Ag(CN)_2^-$ soluble. Dans un litre d'eau, on dissout 10^{-2} moles de Ag^+ et 2.10^{-2} moles de CN^-, on constate que la concentration de Ag^+ à l'équilibre est égale à $1.4.10^{-8}$ M. Déterminer la constante de dissociation K_D de l'ion $Ag(CN)_2^-$ en Ag^+ et CN^-.

26- On prélève 950 cm^3 d'une solution aqueuse saturée de AgCl à laquelle on ajoute 50 cm^3 d'une solution de HCl, N. Que se passe t-il ? Calculer le pH de la solution. Calculer la solubilité s de AgCl dans ces conditions. Calculer le nombre de moles précipité formé.
On donne $Ks = 1.77.10^{-10}$.

27- Soit la réaction de l'oxyde de bismuth sur l'ion hypochlorite :



$$BiO_2 + OCl^- \Leftrightarrow BiO_3^- + Cl^-$$

1- Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier votre réponse.
2- Cette réaction se déroule en milieu basique, donner les demi-réactions d'oxydation et de réduction correspondantes.
3- Ecrire la réaction globale d'oxydoréduction.

28- Le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$ (solution A) est égal à 9.54. En considérant que la dissociation de cet hydroxyde, en solution aqueuse s'effectue selon la réaction :

$$Cd(OH)_{2(S)} \Leftrightarrow Cd^{2+}aq + 2OH^-aq$$

1- Donner l'expression du produit de solubilité (Ks) en fonction de la concentration des ions OH^- et Cd^{2+} à l'équilibre, puis en fonction de la solubilité s qu'il faut calculer.
2- A un litre de la solution précédente saturée en $Cd(OH)_2$ on ajoute x moles de NaOH sans qu'il ait variation de volume.

a- Exprimer dans ce cas Ks en fonction de x et de la solubilité s'.
b- Calculer s', lorsque $x = 10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. Que peut-on conclure?
3- On ajoute à la solution A des ions I^- jusqu'à ce que leur concentration devienne égale à 10^{-2} M à l'équilibre. En supposant qu'il y a formation d'un seul complexe CdI^+, calculer la solubilité s'' sachant que $K_D = 0.16$.
Données : $Ks(Cd(OH)_2) = 2.10^{-14}$.

29-1- Soit une réaction :

$$A \rightarrow B + C$$

Exprimer $-d[A]/dt$ et le temps de demi-réaction $T_{1/2}$ quand l'ordre de la réaction par rapport à A est égal :

a- zéro ;
b- 1 ;
c- 2.

2- Lorsqu'on étudie, à 48°C, la réaction de décomposition du chlorure de benzène diazonium :

$$C_6H_5N_2Cl \rightarrow C_6H_5\text{-}Cl + N_2$$

On trouve que le réactif est à moitié décomposé au bout de 16.4 min, quelle que soit sa concentration.

a- Quel est l'ordre de cette réaction ? Pourquoi ?
b- Quelle est la valeur de la constante de vitesse k ?

30- On mélange 100 cm^3 d'une solution molaire d'ammoniac, NH_3, avec 400 cm^3 d'une solution de chlorure d'ammoniac, NH_4Cl, de concentration 0.5 $mol.L^{-1}$ ($pKa(NH_4^+/NH_3) = 9.3$).



1- Calculer le pH de la solution obtenue ? En déduire la nature du mélange formé.
2- On ajoute un excès de $Fe(OH)_2$ solide. Calculer la masse de Fe^{2+} dissoute dans cette solution (le volume de la solution reste constant).
On donne le produit de solubilité de $Fe(OH)_2 = 10^{-15}$; masse atomique du Fe = 56.

CC1, CC2 et examen 01/02 (31-40)

31- Expliquer pourquoi les solutions décinormales de NH_4F sont toujours légèrement acides $Ka(HF) = 6.3.10^{-4}$; $Kb(NH_3) = 1.8.10^{-5}$.

32- On mélange 90 cm^3 d'une solution aqueuse de KCN 0.1 M ET 10 cm^3 d'une solution de HCl 0.5 M.

1- Calculer les concentrations de CN^- et de HCN à l'équilibre. On donne $Ka(HCN/CN^-) = 8.10^{-10}$.
2- Que peut-on dire de cette solution ? Calculer son pH.

33- On considère une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de molarité C.

1- Ecrire les réactions de dissociation de H_2SO_4 dans l'eau sachant que sa première acidité est forte et que sa deuxième acidité est faible (pKa = 2).
2- Donner les expressions de conservation de matière, d'électroneutralité et de la constante d'acidité Ka.
3- Sachant qu'à l'équilibre $[HSO_4^-] = 5.[SO_4^{2-}]$ calculer le pH de la solution et la concentration C (la dissociation de l'eau est négligée).

34- Soit une solution molaire d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$, désignée par la solution A.

1- Ecrire l'équilibre de sa dissociation dans l'eau.
2- Calculer en justifiant vos réponses, le coefficient de dissociation α de cet acide ainsi que le pH de la solution A.
3- On neutralise 20 ml de la solution A par 20 ml d'une solution molaire (1M) NH_3 (solution B). Le mélange obtenu est de pH neutre.
4- Ecrire dans ce cas la réaction de neutralisation.
5- Déterminer la valeur depKa_2 du couple conjugué NH_4^+/NH_3.
6- Calculer la constante d'équilibre de neutralisation (K) en fonction de Ka_1 et Ka_2 préciser le sens de la réaction en question.
$pKa_1(C_6H_5CO_2H/ C_6H_5CO_2^-) = 4.8$.

35- Calculer la solubilité de AgCN ($Ks = 1.6.10^{-14}$).

1- Dans l'eau pure.
2- Dans KCN (0.01 $mol.L^{-1}$).
3- Dans une solution de $Na_2S_2O_3$ (0.05 M) sachant que $Na_2S_2O_3$ est très soluble et que $S_2O_3^{2-}$ se comporte comme un ligand :

$$AgCN_{(S)} + 2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \Leftrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}{}_{(aq)} + CN^-{}_{(aq)}$$



$K = 5.2.10^3$ à 25°C.

36- Un litre de solution aqueuse contient 0.10mol d'éthanoate d'argent $AgCH_3CO_2$.

1- Calculer :

a- la solubilité de l'éthanoate d'argent.

b- la fraction dissoute.

2- L'introduction de l'ammoniac, NH_3, conduit à la formation du complexe $Ag(NH_3)_2^+$. Calculer le nombre de moles d'ammoniac ajouté pour dissoudre totalement CH_3COOAg. On donne $K_s = 2.10^{-3}$; $K_D = 6.3.10^{-8}$.

37- On prend deux couples acido-basiques HA/A^- de pKa = 4 et HB/B^- de pKa = 6. On mélange 10^{-2} moles de NaA (sel sodique de l'acide HA) et 10^{-2} moles de HB dans un litre d'eau.

1- Déterminer la constante d'équilibre :

$$A^- + HB \Leftrightarrow B^- + HA$$

2- Calculer les concentrations à l'équilibre des espèces A^-, HA, B^- et HB.
3- En déduire le pH de la solution.
4- Calculer le pH de la solution obtenue en mélangeant 10^{-2} moles de NaB (sel sodique de l'acide HB) et 10^{-2} moles de HA dans un litre d'eau.

38-1- On dissout 0.6 g d'acide acétique CH_3COOH dans 100 mL d'eau. La solution obtenue a un pH de 2.87. En déduire la valeur Ka de cet acide.
2- On ajoute 75 mL d'une solution de soude 0.1 N. Calculer la valeur du pH de la solution ainsi réalisée.
3- Quelle serait la valeur du pH si l'on ajoutait 100 mL de solution 0.1 N au lieu de 75 mL ?
Données (C = 12 ; O = 16).

39- Calculer le potentiel standard de la réaction suivante:

$$MNO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \Leftrightarrow MNO_2 + 2H_2O$$

Sachant que $E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.5$ V ; $E°(MnO_2/Mn^{2+}) = 1.23$ V.

40-1- La courbe $\ln(P_{N_2O_5}) = f(t)$ est une droite. A 140°C, on constate que 50% du pentaoxyde de diazote introduit a été décomposé au bout de 8 secondes. En déduire :

a- L'ordre cinétique de la réaction ;
b- La valeur de la constante cinétique k ;
c- Le temps au bout duquel, en partant d'une quantité deux fois moindre en N_2O_5, le même rendement de 50% est obtenu.
2- L'expérience est réalisée à 90°C, on observe que la même proportion de N_2O_5 introduit est décomposée au bout de 9 minutes. Calculer l'énergie d'activation E^a de la réaction.



41- Calculer le pH d'une solution obtenue en mélangeant 50 mL de HCl 0.05 M avec 100 mL d'une solution HNO_2 0.5 M.
On donne : $Ka(HNO_2/NO_2^-) = 5.10^{-4}$.

42- La constante de basicité de l'ammoniac en solution NH_4OH est de $1.9.10^{-5}$ à 25°C.

1- Calculer à cette température le coefficient d'ionisation de cette base dans une solution aqueuse de normalité 0.1 M (on considère l'ammoniac une base faiblement dissocié).
2- On ajoute à un volume de la solution précédente un volume égal d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH_4Cl 1.07 $g.L^{-1}$. Calculer le coefficient d'ionisation dans le mélange. On supposera que le chlorure d'ammonium en solution est complètement dissocié.
On donne $M(NH_4Cl) = 53.5\ g.mol^{-1}$.

43- Le pH d'un mélange d'acide fluorhydrique HF et de fluorure de potassium KF, de concentration totale 0.3 $mol.L^{-1}$, est égal à 3.0.

1- Quelles sont, dans cette solution, les concentrations molaires de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium ?
2- Quelle masse de potasse KOH solide faudrait-il dissoudre dans 200 mL d'acide fluorhydrique 0.3 M pour obtenir le même pH ?
3- Quel serait le pH de la solution si l'on y ajoutait le double de cette masse de potasse ?
$M(KOH) = 56.1\ g.mol^{-1}$; $Ka_{(HF/F^-)} = 6.6.10^{-4}$.

44- On veut connaître la constante d'acidité Ka d'un monoacide faible AH. Pour cela on utilise un pH-mètre et on pratique un dosage. La solution acide, de pH = 4, est titrée par une monobase forte de pH = 13. Il y a un virage de l'indicateur coloré quand 10 cm^3 de la base sont versée dans 20 mL de la solution acide. Déterminer ce Ka ?

45- On mélange à volumes égaux, une solution 10^{-2} M d'un monoacide faible HA_1 ($K_1 = 10^{-5}$) et une solution 10^{-2} M d'un autre monoacide faible HA_2 ($K_2 = 10^{-6}$).
1- Calculer le pH de ce mélange. Comparer le pH du mélange avec le pH de chacune des solutions avant le mélange.
2- Calculer le taux d'ionisation de chacun des acides, avant et après le mélange ? Conclure.

46- La solubilité du sulfate de calcium $CaSO_4$ est $4.90.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. On introduit 500 mg de sulfate de calcium dans un litre d'eau ;

1- Quelle est la concentration molaire des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans la solution ?
2- Le produit de ces deux concentrations donne t-il la valeur du produit de solubilité du sulfate de calcium ?
3- Que deviennent ces concentrations, si l'on ajoute à la solution 1 litre d'eau pure ?
On donne $Ks = 2.40.10^{-5}$; Ca = 40.08; S = 32.07 ; O = 16.00 $g.mol^{-1}$.

47- Le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ est égal à $7.94.10^{-16}$.
1- Quel est le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2$?
2- Quelle est la solubilité de l'hydroxyde $Fe(OH)_2$ dans une solution dont le pH est fixé à 10.



3- Si l'on ajoute de la soude (sans variation de volume appréciable) dans une solution $5.0.10^{-2}$ M de sulfate de fer (II) $FeSO_4$, à quel pH débute la précipitation de l'hydroxyde $Fe(OH)_2$.

48-1- Calculer la solubilité du chlorure d'argent :

a- Dans l'eau pure.

b- Dans une solution de chlorure de sodium 10^{-3} $mol.L^{-1}$.

On donne pKs (AgCl) = 9.75.

2- On ajoute 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5.10^{-2} $mol.L^{-1}$ à 900 mL d'une solution saturée de chlorure d'argent. Calculer le pH de la solution obtenue ainsi que la masse de précipité formé.
Ag = 107.9 Cl = 35.5 $g.mol^{-1}$.

3- Quel volume d'une solution d'ammoniac de concentration 5.10^{-2} $mol.L^{-1}$ faut t-il ajouter à un litre de solution saturée de chlorure d'argent en présence de $5.\ 0^{-2}$ mol de précipité pour dissoudre totalement celui-ci ?
(On négligera le caractère basique de NH_3 et on considérera qu'il ne se forme qu'un seul complexe, l'ion diamine argent (I) pKd = 7.2).

49- Donner les diagrammes qui schématisent les piles correspondants aux réactions ci-dessous, indiquer la polarité des électrodes et le sens du courant extérieur.

1- $Cu + 2\ Ag^+ \Leftrightarrow 2\ Ag + Cu^{2+}$

2- $MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8H^+ \Leftrightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$

Calculer la f.e.m. de ces piles dans les solutions standrds.
Données : $E°(Cu^{2+}/Cu) = 0.34$ V ; $E°(Ag^+/Ag) = 0.80$ V; $E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.50$ V; $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$ V.

50- Une pile "cadmium-fer", dans les conditions standard, est le siège de la réaction :

$$Cd^{2+} + Fe \Leftrightarrow Cd + Fe^{2+}$$

Si la concentration des ions Fe^{2+} est 1.0 $mol.L^{-1}$, à quelle condition la concentration des ions Cd^{2+} devrait-elle satisfaire pour que la pile fonctionne en sens inverse, Fe^{2+}/Fe devenant le couple oxydant.
Données : $E°(Fe^{2+}/Fe) = -0.44$ V ; $E°(Cd^{2+}/Cd) = -0.40$ V.



CORRIGES

1- L'équilibre de dissociation de l'acide acétique CH_3COOH est :

$$CH_3COOH + H_2O \Leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

La constante d'acidité Ka de cet équilibre est Ka :

$$Ka = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Comme $\frac{Ka}{Ca} = \frac{10^{-4.75}}{0.1} = 10^{-3.75} \langle 10^{-2}$ alors l'acide acétique est considéré un acide faible et faiblement dissocié, Ca étant la concentration initiale en acide acétique. La relation qui lie la constante Ka au coefficient de dissociation ou taux de dissociation α : $\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{Ca}}$

Après addition de l'eau la concentration Ca devienne C'a et α devienne α' telle que :

$$\alpha' = \sqrt{\frac{Ka}{C'a}}.$$

Si α' = 2α on a alors $2\alpha = \sqrt{\frac{Ka}{C'a}} \Rightarrow 4.\frac{Ka}{Ca} = \frac{Ka}{C'a} \Rightarrow C'a = \frac{Ca}{4}$

La concentration de l'acide acétique a été divisée par 4 donc le volume a été multiplié par 4. On a ajouté 3 L d'eau. Le pH est alors égal à 3.2.

2-a- La réaction de la chaux est :

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\ OH^-$$

La chaux est une base forte, si C est la concentration initiale en base on a $[OH^-] = 2C$ et le pH est alors donné par l'expression : pH = 14 + log2C = 12.78

b-

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaOH^+ + OH^-$$

$$CaOH^+ \Leftrightarrow Ca^{2+} + OH^-$$

Si $x = [Ca^{2+}]$ on a $[OH^-] = C + x$ et $[CaOH^+] = C - x$.

On est ramené à résoudre l'équation :

$$Kb = \frac{[OH^-][Ca^{2+}]}{[CaOH^+]} = \frac{(C+x)x}{C-x} = 0.05$$

$$pKa + pKb = 14 \text{ et } Kb = 10^{-1.3} = 0.05.$$

On a

$$x^2 + x(0.08) - 1.5.10^{-3} = 0 \Rightarrow x = 0.016 \text{ M et } [OH^-] = 0.046 \text{ M.}$$

$$pH = 7 + 1/2(12.7 + \log 0.046) = 12.7.$$

3- a- Pour l'acide HA, de concentration initiale C_{HA}, l'équilibre de dissociation est :



$$HA + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

C_{HA}	0	0
$C_{HA}(1-\alpha)$	αC_{HA}	αC_{HA}

$$[H_3O^+] = \alpha C_{HA} \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-5.17}}{0.1} = 6.76.10^{-5}.$$

Le raisonnement est le même pour l'acide A'H, on trouve $\alpha' = 0.013$.
On a $\alpha' > \alpha \Rightarrow$ A'H est plus fort que AH.

b-

$$Ka = \frac{\alpha^2 C_{AH}^2}{C_{AH}(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_{AH}}{1-\alpha} = 4.57.10^{-10}$$

$$K_a' = \frac{(0.013)^2.0.1}{1-0.013} = \frac{(10^{-2.87})^2}{0.1 - 10^{-2.87}} = 1.71.10^{-5}.$$

c- Cb = 1 N. On a Ve.1 = 10.0.1 $\Rightarrow$ Ve = 1 mL.

Au point d'équivalence tout l'acide A'H est transformé en sa base conjuguée A'$^-$, le pH est celui d'une base faible donné par l'expression : $pH = 7 + 1/2(pK_{A'H} + \log A'^-)$.

$$A'^- = \frac{10\ .\ 0.1}{11} = 0.091 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } pH = 7 + \frac{1}{2}(4.74 - \log 0.091) = 8.85.$$

4- On écrit les équilibres de dissociation, dans l'eau, des deux acides HA et HB, les expressions de leurs constantes d'acidité $Ka_{(HA)}$ et $Kb_{(HB)}$ ainsi que la conservation de matières pour les deux acides :

$$HA + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+$$
$$HB + H_2O \Leftrightarrow B^- + H_3O^+$$
$$Ca = [HA] + [A^-] \quad (1)$$
$$Cb = [HB] + [B^-] \quad (2)$$

D'après l'énoncé $Ca = [HA]$ et $Cb = [HB]$.

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{Ca} \text{ et } Kb = \frac{[H_3O^+][B^-]}{Cb}$$

N.B. Kb est la constante d'acidité de l'acide HB et non pas la constante de basicité.

On a $$[A^-] = \frac{Ka.Ca}{[H_3O^+]} \text{ et } [B^-] = \frac{Kb.Cb}{[H_3O^+]}$$

D'autre part on a d'après l'électroneutralité de la solution : $[H_3O^+] = [A^-] + [B^-]$
On remplace $[A^-]$ et $[B^-]$ par leurs expressions dans l'expression de $[H_3O^+]$ et on obtient :

$$[H_3O^+] = \frac{Ka.Ca}{[H_3O^+]} + \frac{Kb.Cb}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{KaCa + KbCb}.$$

5-a- Considérons l'équilibre hétérogène :

$$Ag_2CrO_{4(S)} \Leftrightarrow 2\,Ag^+aq + CrO_4^{2-}aq$$

On appelle produit de solubilité du chromate d'argent l'expression suivante :

$$P_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

$[Ag^+]$ et $[CrO_4^{2-}]$ sont les concentrations en ion g.L^{-1} des ions Ag^+ et CrO_4^{2-} dans la solution en équilibre avec un excès de sel solide.



Appelons S, la solubilité de Ag_2CrO_4 exprimée en $mol.L^{-1}$ on a :

$$[ag^+] = 2S \quad \text{ion-g.L}^{-1}$$
$$\left[CrO_4^{2-}\right] = S. \quad \text{ion-g.L}^{-1}$$
$$(2S)^2.S = 4.10^{-12} \Rightarrow S = 10^{-4}\ mol.L^{-1}.$$

b- On appelle constante d'instabilité ou de dissociation K_D d'un complexe la constante d'action de masse relative à un équilibre en considérant la réaction dans le sens de la dissociation de l'ion complexe.

Exemple :

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$
$$K_D = \frac{\left[Ag^+\right][NH_3]^2}{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]}$$

Si l'on dissout 0.1 mole de AgCl par litre on a :
$[Cl^-] = 10^{-1}$ ion-g.L^{-1} et $[ag^+].10^{-1} = 10^{-10} \Rightarrow [ag^+] = 10^{-9}\ mol.L^{-1}$.
On voit que presque la totalité des ions Ag^+ sont complexés et l'on peut écrire $\left[Ag(NH_3)^+\right] \simeq 10^{-1}$ ion-g.L^{-1} ce qui correspond à $2.10^{-1}\ mol.L^{-1}$ de NH_3 complexé. La concentration de NH_3 libre est telle que :

$$[NH_3]^2 = \frac{K_D.\left[Ag(NH_3)_2^+\right]}{\left[Ag^+\right]} = \frac{10^{-7.2}.10^{-1}}{10^{-9}} = 10^{0.8}$$

soit $[NH_3] = 10^{0.4} = 2.5\ mol.L^{-1}$
Il a donc fallu une solution à 2.5 + 0.2 = 2.7 $mol.L^{-1}$ d'ammoniac pour dissoudre 0.1 moles de chlorure d'argent dans un litre de solution.

6- Dans le mélange les concentrations de $AgNO_3$ et de $NaClO_3$ sont divisées par deux puis que le volume devient double. En particulier $[Ag^+] = [ClO_3^-] = 0.275$ M.
La solution n'est pas saturée en $AgClO_3$ et il n y a pas de précipitation.

7-1-a- $NO_2^- + 2\ OH^- \rightleftharpoons NO_3^- + H_2O$ R. oxydation

b- $CrO_7^{2-} + 6e^- + 14\ H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ R. réduction

2-a- <u>milieu acide</u>

$6.[Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e^-]$ R.oxydation

$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3\ H_2O$ R.réduction

La réaction bilan est :

$$6Fe^{2+} + ClO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + Cl^- + 3H_2O$$

b- $CrO_7^{2-} + 6e^- + 14\ H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ R. réduction

$3.[SO_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + 3H^+ + 2e^-]$ R.oxydation

La réaction bilan est :

$$CrO_7^{2-} + 3SO_2 + 5H^+ \rightleftharpoons 3HSO_4^- + 2Cr^{3+} + H_2O$$

8-1- En solution acide, les équations des couples redox Cl_2/Cl^- et $ClOH/Cl_2$ sont :

$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ R. réduction



$$2ClOH + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O \qquad \text{R. réduction}$$

Lorsque les deux couples sont mis en ensemble, il s'établit la réaction globale d'oxydoréduction suivante :

2-
$$2ClOH + 2Cl^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$$

3- Le calcul des potentiels des couples redox Cl_2/Cl^- et $ClOH/Cl_2$ permet de calculer la f.e.m. E de la pile formée par ces deux couples. Sachant que $E = E_{cathode} - E_{anode}$ = f.e.m. est toujours positive $E_{cathode}$ et E_{anode} sont identifiés respectivement aux potentiels des couples le plus oxydant et le plus réducteur. La relation de Nernst appliquée à chacun des couples Cl_2/Cl^- et $ClOH/Cl_2$ à 25°C donne :

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E°_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0.06}{2}\log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2} \qquad (1)$$

$$E_{ClOH/Cl_2} = E°_{ClOH/Cl_2} + \frac{0.06}{2}\log\frac{[ClOH]^2[H^+]^2}{[Cl_2]} \qquad (2)$$

$$E°_{Cl_2/Cl^-} = 1.48V\ ;\ E°_{ClOH/Cl_2} = 1.6V;\ [H^+] = 10^{-2}mol.L^{-1}\ ;$$

$$[ClOH] = 10^{-1}\ mol.L^{-1};\ [Cl^-] = 0.5\ M\ ;\ [H^+] = 10^{-2}M$$

On trouve $E_{ClOH/Cl_2} = 1.48V;\ E_{Cl_2/Cl^-} = 1.36V \Rightarrow E = 0.12V$.

4- Lorsque l'équilibre est atteint, la pile est usée et sa f.e.m. est nulle. On en déduit :

$$K_c = 10^{\frac{E°_{ClOH/Cl_2} - E°_{Cl_2/Cl^-}}{0.03}} = 10^{6.67}$$

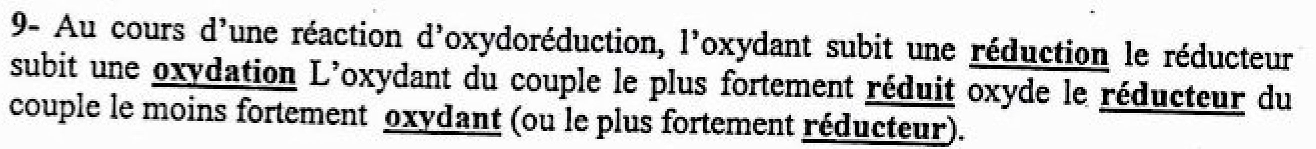
5- Le potentiel du couple redox Cl_2/Cl^- ne dépend pas du pH :

$$E_{Cl_2/Cl^-} = E°_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0.06}{2}\log\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$$



Par contre le potentiel du couple $ClOH/Cl_2$ en dépend :

$$E_{ClOH/Cl_2} = E°_{ClOH/Cl_2} + \frac{0.06}{2}\log\frac{[ClOH]^2}{[Cl_2]} - 0.06pH$$



9- Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant subit une **réduction** le réducteur subit une **oxydation** L'oxydant du couple le plus fortement **réduit** oxyde le **réducteur** du couple le moins fortement **oxydant** (ou le plus fortement **réducteur**).

10- On utilise la relation : $K_1 = Ae^{-\frac{Ea}{RT_1}}$ et $K_2 = Ae^{-\frac{Ea}{RT_2}}$ avec $\frac{K_1}{K_2} = 50 = e^{-\frac{Ea}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$

$T_1 = 339K$.



11- Après 150 min, la quantité de A est réduite à $\frac{1}{8}$ de sa valeur initiale, donc 150 min représente $3T_{\frac{1}{2}}$ et $T_{\frac{1}{2}}$ est égal à 150/3 = 50 min.

$$K = \frac{0.693}{T_{\frac{1}{2}}} = 1.39.10^{-2}\ min^{-1}\ .$$

$$\frac{[A_0]}{[A]} = 100 \text{ car } [A] = 0.01\ mol.L^{-1}.$$

On a :
$$\ln\frac{[A_0]}{[A]} = Kt \Rightarrow t = \frac{4.6}{1.39.10^{-2}} = 331\ min.$$

12-1- Le mélange formé par les solutions de la base faible NH_3 et du sel NH_4Cl (se de l'acide conjugué de NH_3) constitue une solution tampon. Dans le mélange tampon, il y a coexistence de NH_3 et NH_4^+ en équilibre :

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

On alors :
$$pH = pKa + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

On a $V_T = 500\ cm^3$ (volume total) ; $n_{NH_3} = 1.100.10^{-3} = 0.10$ moles et $C_{NH_3} = 0.2\ mol.L^{-1}$.

$n_{NH_4Cl} = 0.5.400.10^{-3} = 0.2$ moles $\Rightarrow C_{NH_4Cl} = \frac{0.2}{500.10^{-3}} = 0.4\ mol.L^{-1}$.

$pH = 9.3 + \log\frac{0.2}{0.4} = 9$.

2- Soit l'équilibre hétérogène : $Fe(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{aq} + 2\ OH^-_{aq}$

$$Ks = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{Ks}{[OH^-]^2}$$

D'autre part on a :
$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5}\ mol.L^{-1}.$$

On a :
$$[Fe^{2+}] = \frac{10^{-15}}{10^{10}} = 10^{-5}\ mol.L^{-1}.$$

$n_{Fe^{2+}}$ contenu dans 500 cm^3 est : $n_{Fe^{2+}} = 10^{-5}.500.10^{-3} = 5.10^{-6}$ moles ; d'autre part on a

$$n_{Fe^{2+}} = \frac{m_{Fe^{2+}}}{M_{Fe^{2+}}} \Rightarrow m_{Fe^{2+}} = 5.10^{-6}.56 = 2.8.10^{-4} g$$

13- En milieu aqueux $AgNO_2$ solide donne lieu à l'équilibre :

$$AgNO_{2(S)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + NO^-_{2(aq)} \qquad (1)$$
$$Ks = [Ag^+][NO_2^-]$$



1- La diminution du pH du milieu entraîne l'augmentation en ions H_3O^+. Ces ions réagissent sur les ions NO_2^- pour former l'acide nitreux selon la réaction :

$$NO_2^- + H_3O^+ \rightarrow HNO_2 + H_2O \qquad (2)$$

L'équilibre (1) se déplace vers la droite conformément à la loi de le Chatelier. Donc la solubilité de $AgNO_2$ augmente.

Remarque: On peut arriver à la même conclusion en raisonnant sur Ks : une diminution du pH entraîne la consommation des ions NO_2^-. Comme Ks est une constante à température fixe, il faut que $[Ag^+]$ augmente. L'équilibre (1) doit donc se déplacer vers la droite.

2- Dans une solution saturée de AgCl, il y a établissement de l'équilibre :

$$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Ag^+ et Cl^- sont des ions indifférents du point de vue acido-basique. Une diminution du pH n'aura donc aucun effet sur la solubilité de AgCl.

3- HNO_3 est un acide fort qui se dissocie totalement dans l'eau :

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

Lorsqu'on ajoute $AgNO_2$ à la solution décinormale de HNO_3, d'après l'énoncé, il s'ionise totalement selon la réaction :

$$AgNO_2 \rightarrow Ag^+ + NO_2^-$$

Les ions Ag^+ et NO_3^- sont indifférents, par contre l'ion NO_2^- (base conjuguée de l'acide nitreux) conduit à l'équilibre :

$$NO_2^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$$

de constante Ka : $$Ka = \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-][H_3O^+]} \qquad (3)$$

Si n est le nombre de moles de $AgNO_2$ ajouté à la solution de concentration C et de volume constant V on a :

$$[NO_3^-] = C; \; [Ag^+] = C' = \frac{n}{V.10^{-3}}$$

C'est la concentration en $AgNO_2$; V est le volume total de la solution.

La conservation de la matière pour NO_2^- donne :

$$C' = [NO_2^-] + [HNO_2] \qquad (4)$$

La solution est électriquement neutre, donc :

$$[NO_3^-] + [NO_2^-] + [OH^-] = [Ag^+] + [H_3O^+] \qquad (5)$$

Le milieu étant aqueux donc :

$$Ke = [H_3O^+][OH^-] \qquad (6)$$

Ke est le produit ionique de l'eau.

Des relations (4) et (5) on en déduit :

$$[NO_2^-] = C' - C + [H_3O^+] + [OH^-]$$

$$[HNO_2] = C - [H_3O^+] + [OH^-]$$

Le mélange étant acide, donc on peut négliger considérer : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$.



Dans ce cas on obtient l'équation suivante :

$$\left[H_3O^+\right]^2 + \left[H_3O^+\right](C' - C + Ka) - KaC = 0$$

dont la solution à retenir est :

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{-(C' - C + Ka) + \sqrt{(C'-C + Ka)^2 + 4KaC}}{2}$$

$Ka = 5.10^{-4}$, on trouve $[H_3O^+] = 0.05$ mol.L^{-1} et pH = 1.3.

Remarque : On peut également répondre à cette question en raisonnant de la manière suivante : l'addition de $AgNO_2$ à la solution acide de HNO_3 conduit à la salification partielle de cet acide (C'<C) selon la réaction :

$$NO_2^- + HNO_3 \rightarrow HNO_2 + NO_3^-$$

La concentration de HNO_3 restant est C – C' donc $[H_3O^+]$ = C – C'.

Calculons le nombre de moles de HNO_3 contenu dans 100 cm^3 on a $0.1.100.10^{-3} = 0.01$ moles. Le nombre de moles de la base NO_2^- étant 5.10^{-3} moles, donc le nombre de moles de HNO_3 restant après neutralisation est 5.10^{-3} moles. La concentration de H_3O^+ est alors $\frac{5.10^{-3}}{100.10^{-3}} = 0.05$ mol.L^{-1}. Le pH de la solution est celui d'un acide fort : $pH = -\log 5.10^{-2} = 1.3$.

14-1-a- On a $\frac{V_A.3}{1000} = 0.15 \Rightarrow V_A = 50$ mL; $V_{eau} = 950$ mL.

b- $\frac{0.15.V_B}{100} = 0.10 \Rightarrow V_B = 66.67$ mL; $V_{eau} = 33.33$ mL.

2-a- L'équilibre de dissociation, dans l'eau de l'acide HCN est :

$$HCN + H_2O \rightleftharpoons CN^- + H_3O^+ \qquad (1)$$

La constante d'acidité, Ka, relative à l'équilibre (1) est :

$$Ka = \frac{\left[CN^-\right]\left[H_3O^+\right]}{[HCN]} \qquad (2)$$

La conservation de la matière C.M. de l'acide HCN est :

$$C_B = \left[CN^-\right] + [HCN] \qquad (3)$$

L'électroneutralité de la solution implique :

$$\left[OH^-\right] + \left[CN^-\right] = \left[H_3O^+\right] \qquad (4)$$

La solution est acide, on néglige $[OH^-]$ devant $[H_3O^+] \Rightarrow$ (4) devient $\left[CN^-\right] = \left[H_3O^+\right]$;

(3) devient alors : $[HCN] = C_B - [H_3O]^+$

On remplace dans les concentrations de HCN et CN^- dans (2) :

$$Ka = \frac{\left[H_3O^+\right]^2}{C_B - \left[H_3O^+\right]}$$



Comme Ka est très faible, en plus $\frac{Ka}{C_B} = \frac{10^{-9.3}}{0.1} \ll 10^{-2} \Rightarrow$ l'acide est faiblement dissocié, ce qui permet de négliger $[H_3O^+]$ devant $C_B \Rightarrow$ Ka devient : $Ka = \frac{[H_3O^+]^2}{C_B}$ et le pH est celui d'un acide faible : $pH = \frac{1}{2}(pKa - \log C_B) = \frac{1}{2}(9.3 - \log 0.15) = 5.062.$

b- Au point d'équivalence on : $\frac{N_C V_C}{1000} = \frac{N_b V_b}{1000} \Rightarrow 20.01 = V_b.0.2 \Rightarrow V_b = 10$ mL.

Au point d'équivalence tout l'acide HC N est transformé en CN^- (sa base conjuguée). Le pH est celui d'une base faible : $pH = 7 + \frac{1}{2}\left(pKa + \log\frac{10.0.2}{30}\right) = 11.062.$

15-1- L'équilibre de dissociation de l'acide NH_4^+ est :

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ de constante d'acide Ka : $Ka = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$

2- La conservation de la matière implique : $C_0 = [NH_3] + [NH_4^+]$;

La solution est électriquement neutre : $[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$;

Le produit ionique de l'eau est : $Ke = [H_3O^+][OH^-]$.

3- * La solution est basique ce qui permet de négliger la concentration de H_3O^+ devant la concentration en ion OH^- ;

* NH_3 est une base faiblement dissociée, on peut donc négliger $[NH_4^+]$ devant $[NH_3]$.

$\Rightarrow$ On aura : $C_0 = [NH_3]$ et $[NH_4^+] = [OH^-]$.

4-

$$Ka = \frac{C_0.[H_3O^+]^2}{Ke} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{Ke\,Ka}{C_0}} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}pKe + \frac{1}{2}pKa + \frac{1}{2}\log C_0 = 11.125.$$

16-1- $C_A = \frac{85}{17} = 5 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow N_A = 5 \text{ mol.d'eq.L}^{-1}.$

2- $\frac{V_A.5}{100} = 0.1 \Rightarrow V_A = 2\text{mL}.$

3- Voir 15-1-2-3. $pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa + \log C_B) = 11.125.$

4- Au point d'équivalence on a :

$$\frac{N_A V_A}{1000} = \frac{N_B V_B}{1000} \Rightarrow 25.N_A = 0.1.20 \Rightarrow N_A = 0.08 \text{ mol d'eq.L}^{-1}.$$



17- $$Mg(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)}$$

1- $$Ks = \left[Mg^{2+}\right]\left[OH^{-}\right]^2 = S.(2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{Ks}{4}}$$

$S = 1.44.10^{-4}\ mol.L^{-1}$; $S = [Mg^{2+}] = 1.44.10^{-4}\ mol.L^{-1}$.
$[Mg^{2+}] = 1.44.10^{-4}.58.3 = 8.395.10^{-3}\ g.L^{-1}$; soit $S = 8.4\ mg.L^{-1}$.

2-

$$Ks = \left[Mg^{2+}\right]\left[OH^{-}\right]^2 \Rightarrow \left[OH^{-}\right] = \sqrt{\frac{Ks}{\left[Mg^{2+}\right]}} = 2.887\ mol.L^{-1}$$

$$\Rightarrow \left[H_3O^{+}\right] = \frac{10^{-14}}{2.887.10^{-4}} = 3.46.10^{-11}\ mol.L^{-1} \text{ et } pH = 10.46 \approx 10.5.$$

3- * L'augmentation du volume de la solution entraîne la dissolution du sel ;
* La diminution du pH entraîne l'augmentation de la concentration des ions H_3O^+ qui réagissent avec les ions OH^- présents dans la solution ce qui déplace l'équilibre vers la droite.

4- $$K's(Ca(OH)_2) = 4S'^3 \Rightarrow S' = \sqrt[3]{\frac{K's}{4}} = 0.011\ mol.L^{-1}.$$

L'hydroxyde de magnésium est le sel le moins soluble, une bonne séparation ⇒
$[Mg^{2+}] = 10^{-6}$ M concentration maximale.

$$\left[Mg^{2+}\right]\left[OH^{-}\right]^2 = 1.2.10^{-11} \Rightarrow \left[OH^{-}\right] = \sqrt{\frac{1.2.10^{-11}}{10^{-6}}} = 3.4646.10^{-3}M.$$

$pH = 11.54 \Rightarrow$ on peut donc les séparer pour un $pH = 11.5$.

18-La réaction de réduction de $KMNO_4$ est :

$$MNO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

La relation qui lie la concentration C à la normalité N est : $C = \frac{N}{P}$ où P est le nombre de moles d'équivalent. On a : $C = \frac{0.1}{5} = 0.02M \Rightarrow C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$

Où m est la masse de $KMNO_4$ et M sa masse molaire. On a m = 3.16g.

Au point d'équivalence on a : $\frac{N_1V_1}{1000} = \frac{N_2V_2}{1000} \Rightarrow \frac{9.25.0.1}{10} = 0.0925N$

N_1, V_1 se réfèrent à la normalité et au volume de $KMNO_4$; N_2 et V_2 correspondent à la normalité et au volume de $FeSO_4$.

En présence de $K_2\,CrO_4$, on aura au point d'équivalence :

$$\frac{N_1V_1}{1000} + \frac{N_3V_3}{1000} = \frac{N_2V_2}{1000} \Rightarrow N_3 = \frac{0.0925.20\text{-}0.1.12}{100} = 0.065N.$$

En pratique, le volume de la solution CrO_4^{2-} oxyde une partie de la solution ferreuse et l'autre partie est oxydée par MnO_4^-.



19-1- Le schéma de la pile est donné en cours.

2- A l'anode, il se produit la réaction d'oxydation : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$;

A la cathode, il y a la réaction de réduction : $(Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag).2$

La réaction bilan est : $$Zn + 2\,Ag^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Ag.$$

3-

$$Ea = E°_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.06}{2}\log\left[Zn^{2+}\right] = -0.819\text{ V} ;$$

$$E°_{Zn^{2+}/Zn} = -0.819 - \frac{0.06}{2}\log 0.01 = -0.759V.$$

$$Ec = E°_{Ag^+/Ag} + \frac{0.06}{1}\log\left[Ag^+\right] = 0.741V$$

$$E°_{Ag^+/Ag} = Ec - 0.06\log\left[Ag^+\right] = 0.801\text{ V}.$$

A l'équilibre f.e.m = 0 $\Rightarrow \Delta E° + \frac{0.06}{1}\log\left[Ag^+\right] - \frac{0.06}{2}\log\left[Zn^{2+}\right]$

$$\Rightarrow \frac{\Delta E°}{0.06} = \log\frac{\left[Zn^{2+}\right]^{1/2}}{\left[Ag^+\right]} = \log(Keq)^{1/2} \Rightarrow Keq = 10^{\frac{2\Delta E°}{0.06}} = 10^{52}.$$

4- $$f.e.m. = \Delta E° + \frac{0.06}{1}\log\left[Ag^+\right] - \frac{0.06}{2}\log\left[Zn^{2+}\right] = \Delta E° + 0.06\log\frac{\left[Ag^+\right]}{\left[zn^{2+}\right]^{1/2}} = 1.5V$$

$$\Rightarrow \log\frac{\left[Ag^+\right]}{\left[Zn^{2+}\right]^{1/2}} = -1 \text{ et } \frac{\left[Ag^+\right]^2}{\left[Zn^{2+}\right]} = 10^{-2}.$$

5- La pile est usée $\Rightarrow$ f.e.m. $= 0 = \Delta E° + 0.06\log\frac{\left[Ag^+\right]}{\left[Zn^{2+}\right]^{1/2}} = 0 \Rightarrow \frac{\left[Ag^+\right]}{\left[Zn^{2+}\right]^{1/2}} = 3.16.10^{-27}$

Soit $$\frac{\left[Ag^+\right]^2}{\left[Zn^{2+}\right]} = 10^{-53} \Rightarrow \left[Zn^{2+}\right] \gg \left[Ag^+\right].$$

On a $[Zn^{2+}] = 0.01 + x$ est la concentration de Zn^{2+} à l'équilibre; x est la quantité qui réagit à l'équilibre ;

$[Ag^+] = 0.1 - x$ à l'équilibre. Comme la réaction est quasi-totale (Keq est très grande) $\Rightarrow [Ag^+] = 0.1 - x \sim 0$. On a $x = 0.1\ mol.L^{-1}$ et $\left[Zn^{2+}\right]_{\rightleftharpoons} = 0.11M$; où $[i]_{\rightleftharpoons}$ désigne la concentration du constituant i à l'équilibre.

$$-0.79 = E°_{Ag^+/Ag} + 0.06\log\left[Ag^+\right]_{\rightleftharpoons} \Rightarrow \left[Ag^+\right]_{\rightleftharpoons} = 3.04.10^{-27}M.$$

6- Soit l'équilibre de précipitation :

$$Ag(OH)_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$Ks = \left[Ag^+\right]\left[OH^-\right].$$

$$\Delta E = 1.56 = \Delta E° + \frac{0.06}{1}\log\left[Ag^+\right] - \frac{0.06}{2}\log\left[Zn^{2+}\right] \qquad (\alpha)$$

$$K's = \left[Zn^{2+}\right]\left[OH^-\right]^2 \Rightarrow \left[Zn^{2+}\right] = \frac{K's}{\left[OH^-\right]^2}$$

On d'autre part $\left[OH^-\right]\left[H_3O^+\right] = 10^{-14} \Rightarrow \left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{10^{-7.5}} = 10^{-6.5}M$ et $\left[Zn^{2+}\right] = 10^{-4}M$.

Pour trouver $[Ag^+]$ on remplace dans l'équilibre (α) la concentration de Zn^{2+} et les valeurs de ΔE et ΔE° et on trouve : $\left[Ag^+\right] = \left[Zn^{2+}\right]^{1/2} = 0.01M$.

$$Ks = 10^{-2}.2.5.10^{-6} = 2.51.10^{-8}.$$

20- Soit l'équilibre acido-basique : $C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$

1- $Ka = \frac{\left[C_2H_5NH_2\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[C_2H_5NH_3^+\right]}$ est la constante d'acidité du couple $C_2H_5NH^+_3$/ $C_2H_5NH_2$.

Le pH est celui d'une base faible : $pH = 7 + \frac{1}{2}(pKa+\log C_0) \Rightarrow 2(pH-7)-\log C_0 = pKa$

2- On a : $2(12-7)-\log 0.15=10.824 \Rightarrow pKa = 10.82 \Rightarrow Ka = 1.5.10^{-11}$

3- $\frac{\left[C_2H_5NH_3^+\right]}{\left[C_2H_5NH_2\right]} = \frac{\left[H_3O^+\right]}{Ka} = \frac{10^{-12}}{1.5.10^{-11}} = 0.066.$

21- L'acide formique réagit avec l'eau comme suit :

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$

La constante d'acidité Ka relative à cet équilibre est :

$$Ka = \frac{\left[HCOO^-\right]\left[H_3O^+\right]}{[HCOOH]}$$

1- Le coefficient de dissociation α est donné par : $\alpha = \frac{\left[HCOO^-\right]}{[HCOOH]}$

Si C_0 est la concentration initiale en acide on a

$$[HCOOH]_{\rightleftharpoons} = C_0(1-\alpha) \text{ et } \left[HCOO^-\right]=\left[H_3O^+\right]= C_0\alpha \Rightarrow Ka = \frac{C_0^2\alpha^2}{C_0(1-\alpha)}.$$

Comme l'acide est fable et faiblement dissocié on peut négliger α devant 1 ;

On obtient : $Ka = C_0\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{Ka}{C_0}}$.

De la relation du pH d'un acide faible, on calcule C_0, on trouve $C_0 = 0.16M$ et

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-3.8}}{0.16}} = 3.1.10^{-2}.$$

2- $C_0 = \frac{50}{75}.0.16 = 0.11M$ et pH = 2.38; $\alpha = \sqrt{\frac{10^{-3.8}}{0.11}} = 3.8.10^{-2}$.

3- On a les équilibres suivants :

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$
$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

On a $C_0 = 0.11M$ et $C_0^{'} = \frac{25}{75}.0.05 = 1.7.10^{-2}M$.

On applique la conservation de matières pour les deux acides et on aura :

$$C.M.(HCOOH) \Rightarrow C_0 = [HCOOH] + [HCOO^-]$$
$$C.M.(HCl) \Rightarrow C_0^{'} = [Cl^-]$$
$$E.N.S \Rightarrow [H_3O^+] = [Cl^-] + [HCOO^-] + [OH^-]$$

or $[OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow [HCOO^-] = [H_3O^+] - C_0^{'}$ et $[HCOOH] = C_0 + C_0^{'} - [H_3O^+]$

$$\Rightarrow Ka = \frac{([H_3O^+] - C_0^{'})[H_3O^+]}{C_0 + C_0^{'} - [H_3O^+]}.$$

On obtient une équation du second ordre en $[H_3O^+]$:

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 0.01797\ M \text{ et } pH = 1.75;\ \alpha = \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{9.7.10^{-4}}{0.10903} = 9.0.10^{-3}.$$

22- Après ajout de2 mL de HCl concentré (12 fois molaire) à un litre d'eau, la nouvelle concentration de HCl est : $C = \frac{n}{V}$, le volume total est 1 + 0.002= 1.002 L. Le calcul de C conduit à : $\frac{2.10^{-3}.12}{1.002} = 0.02395M$ et on négligeant 2 mL devant 1 L on obtient: 0.024M, ce qui nous permet de faire cet approximation.

Le pH est celui d'un acide fort : $pH = -\log C = 1.62$.

23- Les équilibres de dissociation du diacide AH_2 sont :

$$AH_2 + H_2O \rightleftharpoons AH^- + H_3O^+ : K_1 = \frac{[AH^-][H_3O^+]}{[AH_2]}$$
$$AH^- + H_2O \rightleftharpoons A_2^- + H_3O^+ : K_2 = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[AH^-]}$$

La relation de conservation du diacide s'écrit :

D'où $$K_1K_2 = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[AH_2]}$$



$$[AH_2] + [AH^-] + [A_2^-] = C \Rightarrow [A_2^-]\left\{1+\frac{[AH_2]}{[A_2^-]}+\frac{[AH^-]}{[A_2^-]}\right\} = C$$

On a aussi $$\frac{[AH_2]}{[A_2^-]} = \frac{[H_3O^+]^2}{K_1K_2} \text{ et } \frac{[AH^-]}{[A_2^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_2}$$

D'où
$$[A_2^-]\left\{1+\frac{[H_3O^+]}{K_2}+\frac{[H_3O^+]^2}{K_1K_2}\right\} = C$$

$$\Rightarrow [A_2^-] = \frac{C}{1+\frac{[H_3O^+]}{K_2}+\frac{[H_3O^+]^2}{K_1K_2}}$$

On appelle (α) la dernière expression de $[A_2^-]$. Compte tenu que $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, la relation (α) peut se mettre sous la forme plus pratique : $$[A_2^-] = \frac{C}{1+\frac{10^{-pH}}{K_2}+\frac{10^{-2pH}}{K_1K_2}} \qquad (\alpha')$$

24- 1- pH = 1.07.
Justification de l'approximation :

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_2}{[H_3O^+]} = 10^{-6.13} \text{ et } \frac{[PO_4^{3-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_2K_3}{[H_3O^+]^2}\ 10^{-17.06}$$

Les ionisations (2) et (3) sont bien négligeables.
La première acidité étant assez forte, on obtiendra une équation du second ordre en $[H^+]$ dont la racine positive donne : $[H_3O^+] = 8.52.10^{-2}$ion-g.$L^{-1} \Rightarrow pH = 1.07$.

2- Si V' est le volume de soude nécessaire pour neutraliser la première fonction acide, on aura : V'N = V.C ; C est la concentration en $H_3PO_4 \Rightarrow V' = \frac{V.C}{N} = \frac{50.1}{1} = 50.0mL$

3- Les trois solutions tampons d'effet maximal sont obtenues aux demi-neutralisations de chacune des acidités de l'acide phosphorique, soit pour :

$$pH_{(I_1)} = pK_1 = 2.1 \quad pH_{(I_2)} = pK_2 = 7.2 \quad pH_{(I_3)} = pK_3 = 12.0$$

4- Les équations de conservation des atomes de phosphore et des atomes de sodium s'écrivent respectivement :

$$C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [PO_4^{3-}] \qquad (1)$$

et $$C = [Na^+] \text{ avec } C = \frac{1}{2}\text{mole.L}^{-1} \qquad (2)$$

$$2C = \left[Na^+\right] \text{ avec } C = \frac{1}{3} \text{ mole.L}^{-1} \quad (3)$$

$$3C = \left[Na^+\right] \text{ avec } C = \frac{1}{4} \text{mol.L}^{-1} \quad (4)$$

et l'équation d'électroneutralité :

$$3\left[PO_4^{3-}\right] + 2\left[HPO_4^{2-}\right] + \left[H_2PO_4^-\right] + \left[OH^-\right] = \left[Na^+\right] + \left[H_3O^+\right] (5)$$

Combinant linéairement (1), (2) et (5), nous obtenons par (5)-(1), compte tenu de ce que la molarité en $\left[PO_4^{3-}\right]$ est très certainement négligeable en ce point :

$$\left[HPO_4^{2-}\right] - \left[H_3PO_4\right] + \left[OH^-\right] = \left[H_3O^+\right]$$

on aura :

$$\frac{K_2.\left[H_2PO_4^-\right]}{\left[H_3O^+\right]} - \frac{\left[H_2PO_4^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[K_1\right]} + \frac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]} = \left[H_3O^+\right]$$

d'où

$$\left[H_3O^+\right]^2 = K_2.\left[H_2PO_4^-\right] - \frac{\left[H_3O^+\right]^2.\left[H_2PO_4^-\right]}{K_1} + 10^{-14}$$

qui donne :

$$\left[H_3O^+\right]^2 = \frac{K_2.\left[H_2PO_4^-\right] + 10^{-14}}{1 + \frac{\left[H_2PO_4^-\right]}{K_1}}$$

Négligeant 10^{-14} devant $K_2.\left[H_2PO_4^-\right]$ et 1 devant $\frac{\left[H_2PO_4^-\right]}{K_1}$

$$\Rightarrow \left[H_3O^+\right] \approx K_1K_2 \quad \text{et } pH_{(I_1)} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = \frac{1}{2}(2.1 + 7.2) = 4.65.$$

La combinaison linéaire (5)-(2) dans laquelle nous négligeons $[H_3PO_4]$ conduit de même à :

$$pH_{(I_2)} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) = \frac{1}{2}(7.2 + 12) = 9.6$$

La combinaison linéaire (5)-(3) fois (1) dans laquelle nous négligeons $[H_3PO_4]$ et $[H_2PO_4^-]$ fournit cette fois :

$$\left[OH^-\right] - \left[HPO_2^-\right] = \left[H_3O^+\right]$$

soit :

$$\frac{10^{-14}}{\left[H_3O^+\right]} - \frac{\left[PO_4^{3-}\right]\left[H_3O^+\right]}{K_3} = \left[H_3O^+\right]$$

$$\left[H_3O^+\right]^2 = \frac{10^{-14}.K_3}{1 + \frac{\left[PO_4^{3-}\right]}{K_3}}$$

Devant le terme $\frac{\left[PO_4^{3-}\right]}{K_3}$ prépondérant, négligeons l'unité, nous obtenons :

$$\left[H_3O^+\right]^2 = \frac{10^{-14}.K_3}{\left[PO_4^{3-}\right]}$$



$$\left[H_3O^+\right] \approx \sqrt{\frac{10^{-14}.K_3}{C}} \quad \text{avec} \quad C = \frac{1}{4} \text{ mole.L}^{-1}$$

$$pH_{(I_3)} = \frac{1}{2}(14 + pK_3 + \log C) = \frac{1}{2}(14+12-0.6)=12.7$$

5- Ecrivons les trois rapports proposés :

a-
$$\frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{[H_3O^+]}{10^{-2.1}} = \frac{10^{-4.65}}{10^{-2.1}} = 10^{-2.55}$$

b-
$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{[H_3O^+]}{10^{-7.2}} = \frac{10^{-9.6}}{10^{-7.2}} = 10^{-2.4} = 0.00398$$

c-
$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[H_3O^+]}{10^{-12.0}} = \frac{10^{-12.7}}{10^{-12}} = 0.20$$

Le dosage de la troisième acidité est exclu.

25- Le complexe est formé à partir de :

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons \left[Ag(CN)_2\right]^-$$

C.I	10^{-2}	2.10^{-2}	
à l'éq.	10^{-2}-α	2.10^{-2}-2 α	α
	$1.4.10^{-8}$	$2.8.10^{-8}$	$10^{-2} \sim \alpha$

$$K_D = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = \frac{1.4.10^{-8}.(2.8.10^{-8})^2}{10^{-2}} = 1.0976.10^{-21} \sim 1.1.10^{-21}$$

26- Avant l'addition de HCl, la solution étant saturée.
On a $S_0 = [Ag^+] = [Cl^-]$

$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ $Ks = [Ag^+][Cl^-] = S_0^2 \Rightarrow S_0=\sqrt{Ks} = 1.33.10^{-5}$ avant l'addition de HCl.

L'addition de HCl entraîne l'équilibre dans le sens de la précipitation.

$n_{H^+} = 50.10^{-3}.1 = 0.05$ mole de $H^+ \Rightarrow C_{H^+} = \frac{0.05}{(950+50).10^{-3}} = 0.05M$ et $pH = 1.3$.

On a $K_S = S(S+0.05)$; on néglige S devant 0.05 et on obtient: $S = \frac{K_S}{0.05} = 3.54.10^{-9}$.Avant addition de HCl, le nombre de moles de Ag^+, n_0, est :

$$n_0 = 950.10^{-3}.1.33.10^{-5} = 1.26.10^{-5} \text{moles} \ ;$$

Après addition de HCl, $n_{(Ag^+)} = 3.54.10^{-9}.1 = 3.54.10^{-9}$ moles ;

Le nombre de moles de précipité formé est : $3.54.10^{-9}$ moles.

27- Soit la réaction : $BiO_2 + OCl^- \rightleftharpoons BiO_3^- + Cl^-$

1- On calcule le nombre d'oxydation du bismuth des deux côtés de la réaction ainsi que celui du chlore.



Pour BiO_2, N.O(Bi) = x-4=0 ⇒ N.O(Bi)=+4 ; pour BiO_3 ; N.O(BiO_3) = x-6 = -1 ⇒ N.O(Bi) = +5 ; pour OCl^-, N.O(Cl) = -2+x=-1 ⇒ x=+1 ; pour Cl^-, N.O(Cl)= -1.

En conclusion, il y a variation des nombres d'oxydation du bismuth et du chlore. Donc la réaction est d'oxydoréduction.

2- *Milieu basique*

$$\left[BiO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons BiO_3^- + H_2O + 1e^-\right].2 \qquad \text{Réaction d'oxydation}$$

$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^- \qquad \text{Réaction de réduction}$$

3- La réaction globale est :

$$2BiO_2 + OCl^- + 2OH^- \rightleftharpoons 2BiO_3^- + Cl^- + H_2O$$

28-

$$Cd(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Cd^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad (\alpha)$$

1-

$$Ks = \left[Cd^{2+}\right]\left[OH^-\right]^2 = S.(2S)^2 = 4S^3$$

pH = 9.54 ; d'autre part on a

$$\left[H_3O^+\right]\left[OH^-\right] = 10^{-14} \Rightarrow \left[OH^-\right] = \frac{10^{-14}}{10^{-9.54}} = 10^{-4.46} = 3.47.10^{-5}M.$$

$$Ks = S.\left[OH^-\right]^2 \Rightarrow S = \frac{2.10^{-14}}{1.2.10^{-9}} = 1.66.10^{-5}M.$$

2- La solubilité de $Cd(OH)_2$ devient S' après ajout de NaOH.

a-

$$Ks = S'(2S'+x)^2 = S'(4S'^2 + 4S'x + x^2)$$

b-

$$Ks = S'(4S'^2 + 4S'x + x^2)$$

on peut négliger S'^3 et S'^2 devant S' ⇒ on aura $S'x^2 - Ks = 0$

$$\Rightarrow S' = \frac{Ks}{x^2} = \frac{2.10^{-14}}{10^{-6}} = 2.10^{-8}M.$$

S'<S car après ajout de OH^-, l'équilibre est déplacé vers la précipitation de $Cd(OH)_2$.

3-

$$Cd^{2+} + I^- \rightleftharpoons CdI^+ \quad K_D = \frac{\left[Cd^{2+}\right]\left[I^-\right]}{\left[CdI^+\right]} = 0.16$$

Les ions I^- ajoutés réagissent avec les ions Cd^{2+} pour former le complexe CdI^+ donc l'équilibre (α) est déplacé dans le sens de la dissolution du sel (vers la droite).
La solubilité 2S" = [OH^-]

$$S" = \frac{\left[OH^-\right]}{2} = \left[Cd^{2+}\right] + \left[CdI^+\right] = \left[Cd^{2+}\right]\left\{1 + \frac{\left[Cd^{2+}\right]}{\left[Cd^{2+}\right]}\right\}$$

$$\left[OH^-\right]^2.S^" = \frac{\left[OH^-\right]}{2} = \left[Cd^{2+}\right].\left[OH^-\right]^2\left\{1 + \frac{10^{-2}}{K_D}\right\} = Ks\left\{1 + \frac{10^{-2}}{K_D}\right\}$$

$$S" = \left[Cd^{2+}\right]\left\{1 + \frac{\left[I^-\right]}{K_D}\right\} = \left[Cd^{2+}\right]\left\{1 + \frac{10^{-2}}{K_D}\right\}$$



$$4S''^3 = \frac{2S''}{2}.4S''= Ks\left\{1+\frac{10^{-2}}{K_D}\right\} \Rightarrow S'' = \sqrt[3]{\frac{Ks}{4}\left\{1+\frac{10^{-2}}{K_D}\right\}}=1.75.10^{-5}M .$$

29- Soit la réaction :

$$A \rightarrow B + C$$

a- L'ordre zéro :

$$-\frac{d[A]}{d[t]} = K[A_0]$$

$$d[A] = -Kt + cte \Rightarrow [A] = -Kt + [A_0] ;$$

b- L'ordre 1 :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A] \Leftrightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -Kdt$$

$$\ln[A] = -Kt + \ln[A_0]$$

c- L'ordre 2 :

$$-\frac{d[A]}{[A]} = K[A]^2 \Leftrightarrow \int -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int Kdt \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} = Kt + cte$$

à $t = 0$,

$$cte = \frac{1}{[A_0]} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = Kt + \frac{1}{[A_0]}$$

2-

$$C_6H_5N_2CL \rightarrow C_6H_5Cl + N_2$$

a- $T_{1/2}$ est indépendant de la concentration, la réaction est donc du premier ordre.

b-

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \Rightarrow K = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0.042265 \text{ min}^{-1}.$$

30-1- Le mélange formé par les solutions de base faible NH_3 et du sel NH_4Cl (sel de l'acide conjugué de NH_3) constitue un mélange tampon : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

La constante Ka de cet acide est :

$$Ka = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

On alors :

$$pH = pKa + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$V_T = 500 \text{ cm}^{-3} \Rightarrow n_{NH_3} = 1.100.10^{-3} = 0.1 \text{ mole} \Rightarrow C_{NH_3} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_{NH_4Cl} = 0.5.400.10^{-3} = 0.2 \text{ mole} \Rightarrow C_{NH_4Cl} = \frac{0.2}{500.10^{-3}} = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = 9.3 + \log\frac{0.2}{0.4} = 9.$$

2- Soit l'équilibre hétérogène :

$$Fe(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$Ks = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{Ks}{[OH^-]^2}$$

d'autre part :

$$[OH^-][H_3O^+] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5}M$$



on a $\left[Fe^{2+}\right]=\frac{10^{-5}}{10^{-10}}=10^{-5}M$; $n_{Fe^{2+}}$ contenu dans 500 cm^3 est $10^{-5}.500.10^{-3}=5.10^{-6}$ mole.

D'autre part on a : $$n_{Fe^{2+}}=\frac{m_{Fe^{2+}}}{M_{Fe^{2+}}} \Rightarrow m_{Fe^{2+}}=5.10^{-6}.56=2.8.10^{-4}\ g\ .$$

31- soient les équilibres : $$NH_4F \rightleftharpoons NH_4^+ + F^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad Ka_1=\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+ \quad Ka_2=\frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]}$$

on a : $$\left[H_3O^+\right]=Ka_1.\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}=Ka_2.\frac{[HF]}{[F^-]} \Rightarrow \left[H_3O^+\right]^2=Ka_1.Ka_2.\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}.\frac{[HF]}{[F^-]}$$

on a : $$\begin{cases}[F^-]=[NH_4^+]\\ [NH_3]=[HF]\end{cases} \Rightarrow \left[H_3O^+\right]=(Ka_1.Ka_2)^2 \Rightarrow pH=\frac{1}{2}(pKa_1+pKa_2)$$

$$pH=\frac{1}{2}(3.20066+9.2553)=6.228.$$

32-1- Soit l'équilibre : $$HCl + KCN \rightleftharpoons HCN + KCl$$

Calculons les différentes concentrations des constituants :

$[KCN]_{\rightleftarrows}=\frac{90.0.1.10^{-3}}{100.10^{-3}}=0.09\ mol.L^{-1}$ avec $[KCN]_{\rightleftarrows}$ est la concentration du sel KCN à l'équilibre;

$$[HCl]_{\rightleftarrows}=\frac{0.5.10.10^{-3}}{100.10^{-3}}=0.05M$$

On a d'après l'électroneutralité de la solution :

$$\left[CN^-\right]+\left[Cl^-\right]=\left[K^+\right] \Rightarrow \left[CN^-\right]=\left[K^+\right]-\left[Cl^-\right]=0.09\text{-}0.05=0.04M$$

L'application de la relation de la conservation de la matière :

$$0.09=[HCN]+\left[CN^-\right] \Rightarrow [HCN]=0.09\text{-}0.04=0.05M.$$

2- Les concentrations de CN^- et de HCN sont proches, on a donc une solution tampon.
pKa = 9.097.

$$pH=pKa+\log\frac{[CN^-]}{[HCN]}=9.1+\log\frac{0.04}{0.05}=9.2.$$

33-1- L'équilibre de la première dissociation de l'acide H_2SO_4 est :

$$H_2SO + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$$

l'équilibre de la second dissociation est : $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$

2- $$C.M \Rightarrow C=\left[HSO_4^-\right]+\left[SO_4^{2-}\right]$$



$$Ka = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

l'électroneutalité de la solution nous permet d'écrire : $[HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] = [H_3O^+]$

3- à l'équilibre on a : $[HSO_4^-] = 5[SO_4^{2-}]$

on a
$$Ka = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = \frac{[SO_4^{2-}][H_3O^+]}{5.[SO_4^{2-}]} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 5Ka$$

$$pH = -\log Ka = 1.301.$$

On a

$$\begin{cases} C = [HSO_4^-]+[SO_4^{2-}] = 6[SO_4^{2-}] \\ [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] \end{cases} \Rightarrow 7[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] \Leftrightarrow [SO_4^{2-}] = \frac{[H_3O^+]}{7} = 7.143.10^{-3}M$$

C = 0.0429M.

34-1- L'équilibre de dissociation est : $C_6H_5CO_2H + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + H_3O^+$ (1)

2-
$$Ka_1 = \frac{[C_6H_5CO_2^-][H_3O^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

si C_0 est la concentration en acide C_6H_5COOH on a :

$$[C_6H_5OOH]_{\rightleftharpoons} = C_0 - C_0\alpha$$

$$[C_6H_5COO^-]_{\rightleftharpoons} = C_0\alpha$$

$$[H_3O^+]_{\rightleftharpoons} = C_0\alpha$$

$$Ka_1 = \frac{C_0{}^2\alpha^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha}$$



$$C_0 = 1M; Ka = 10^{-4.8} = 1.585.10^{-5}$$

$$\frac{Ka}{C_0} \prec 10^{-2} \Rightarrow \text{ l'acide est faiblement dissocié } \Rightarrow 1-\alpha \approx 1$$

$$\Rightarrow Ka_1 = C_0\alpha^2 \Rightarrow Ka_1 = C_0\alpha^2 \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{Ka}{C_0}} = \sqrt{1.585.10^{-5}} = 3.98.10^{-3}$$

$$pH = 2.4.$$

3-
$$C_6H_5CO_2H + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^- + NH_4^+$$

$$Kc = \frac{[C_6H_5CO_2^-][NH_4^+]}{[C_6H_5COH][NH_3]}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ ; Ka_2 = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$



$$\begin{cases} [H_3O^+] = Ka_1.\dfrac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} \\ [H_3O^+] = Ka_2.\dfrac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} [C_6H_5COOH] = [NH_3] \\ [C_6H_5COO_2^-] = [NH_4^+] \end{cases} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = Ka_1Ka_2$$

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2) \text{ et } pKa_2 = 14 - 4.8 = 9.2\,.$$

5- $$K = \frac{[C_6H_5CO_2^-][NH_4^+][HO_3^+]}{[C_6H_5COH][NH_3][HO_3^+]} = \frac{Ka_1}{Ka_2} = \frac{10^{-4.8}}{10^{-9.2}} = 10^{4.4}.$$

35- $$AgCN_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)} \qquad (1)$$

1- $$Ks = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{Ks} = \sqrt{1.6.10^{-14}} = 1.265.10^{-7}\,mol.L^{-1}$$

2- $KS = S(S+C) = S^2 + SC$ or S est très faible $\Rightarrow$ on peut négliger S^2 devant C ;

$SC = Ks \Rightarrow S = \sqrt{\dfrac{Ks}{C}} = 1.6.10^{-12}\,mol.L^{-1}$; la solubilité diminue par effet de l'ion commun.

3- $$AgCN + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-} + CN^- \qquad (2)$$

$$K = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}][CN^-]}{[S_2O_3^{2-}]}$$

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_3^{2-};\quad K_D = \frac{[Ag(S_2O_3)_3^{2-}]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2} \qquad (3)$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par $[Ag^+]$ on fait apparaître la relation :

$$K = Ks.K_D \Rightarrow K_D = \frac{K}{Ks} = \frac{5.2.10^3}{1.6.10^{-14}} = 3.25.10^{17}$$

K_D est très élevée $\Rightarrow$ la réaction de complexation est pratiquement totale, on peut négliger la concentration en ions Ag^+ non réagi devant celle du complexe formé et poser que :

$$[CN^-] = [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

On cherche la solubilité S de AgCN, c'est-à-dire la quantité moléculaire de AgCN solide qui se dissout dans un litre de solution.

On a : $$[CN^-] = S \simeq [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

Puis que la formation d'un ion complexe nécessite deux ions $S_2O_3^{2-}$, à l'équilibre la relation devient :

$$K = \frac{S^2}{(0.05-2S)^2} \Rightarrow S = 0.025\,mol.L^{-1}.$$

36-1- Considérons l'équilibre hétérogène : $AgCH_3CO_{2(S)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$

$$S = [Ag^+] = [CH_3COOH] + [CHCO_2^-]$$



$$Ks = [Ag^+][CH_3COO^-] = S^2 = 4.47.10^{-2} mol.L^{-1}$$

La fraction dissoute en solution vaut : $\frac{4.47.10^{-2}}{10^{-1}}.100$

% de sel dissout = 44.7

2-En présence des bases CH_3COO^- et NH_3, la solution demeure basique. Les formes acides CH_3COOH et NH_4^+ ne seront pas prises en compte. A l'instant où le précipité est juste redissous : $[CH_3COO^-] = [Ag(NH_3)_2^+] + [Ag^+] = 0.1 mol.L^{-1} \Rightarrow [Ag(NH_3)_2^+] = 0.1 - [Ag^+]$

La quantité d'ammoniac introduite est : $x = [NH_3] + 2[Ag(NH_3)_2^+]$

Avec $Ks = [Ag^+][CH_3COO^-]$ et $K_D = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \Rightarrow [NH_3] = \sqrt{\frac{K_D.[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]}}$

Le calcul donne $[Ag^+] = 0.02M$ $[NH_3] = 0.0005M$ $[Ag(NH_3)_2^+] = 0.08M$

$x = 0.16M$.

37- Soient les équilibres : $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$; $Ka_1 = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = 10^{-4}$ (1)

$HB + H_2O \rightleftharpoons B^- + H_3O^+$; $Ka_2 = \frac{[B^-][H_3O^+]}{[HB]} = 10^{-6}$ (2)

1- Soit l'équilibre : $A^- + HB \rightleftharpoons B^- + HA$

$$K = \frac{[B^-][HA]}{[A^-][HB]} = \frac{[A^-][HA][H_3O^+]}{[A^-][HB][H_3O^+]} = \frac{Ka_1}{Ka_2} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2}$$

2- On a : $[A^-]_{\rightleftharpoons} = [B^-]_{\rightleftharpoons} = 10^{-2} - x$; $[HA]_{\rightleftharpoons} = [HB]_{\rightleftharpoons} = x$

$$K = \frac{x^2}{(10^{-2} - x)^2} \Rightarrow x^2 = K(10^{-2} - x)^2$$

soit : $x^2(1-K) + 2.10^{-4}x - 10^{-6} = 0; x = 9.04.10^{-4}M$

$$[A^-] = [HB] = 9.09.10^{-3}M; [B^-] = [HA] = 9.09.10^{-4}M$$

3- On peut le calculer à partir de l'équilibre (1) ou (2). On trouve $[H_3O^+] = 10^{-5}M \Rightarrow pH = 5$.

4- $[A^-] = [HB] = x$ et $[B^-] = [HA] = 10^{-2} - x$

A l'équilibre $\frac{[B^-]}{[HB]} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-2} - x}{x} = 10^{-1}$

On a $10^{-6} = 10^{-1}.[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-6}}{10^{-1}} = 10^{-5} \Rightarrow pH=5$

38-1- CH_3COOH est un acide faible, son pH est donné par :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa\text{-}logc) \Rightarrow pKa = 2pH + logc \text{ et } Ka = 10^{-(2pH-logc)}$$



on trouve $$c=\frac{0.6.1}{100.10^3.60}=0.1M \text{ et } Ka=10^{-4.74}=1.82.10^{-5}.$$

2- $$CHC_3OOH + NaOH \rightleftharpoons CHC_3OONa + H_2O$$

$$[CH_3COOH]_i = 0.01M\ ;\ [NaOH]_i = 0.075M\ ;\ [CH_3COONa]=2.5.10^{-3}M$$

$$[CH_3COOH]_{\rightleftharpoons} = 0.01-0.0075 = 2.5.10^{-3}M \text{ et } [CH_3COONa]_{\rightleftharpoons} = 2.5.10^{-3}M$$

On a :

$$pH = pKa + \log\frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} = pKa+\log\left(\frac{V_1c_1}{V_0c_0 - V_1c_1}\right) = 4.45+\log\left(\frac{75.0.1}{100.0.1-75.0.1}\right) = 5.23$$

3- Les concentrations initiales de tous les constituants étant égales à 0.01 M.
Au point d'équivalence, tout l'acide CH_3COOH s'est transformé en base CH_3COO^- et le pH est alors celui d'une base faible. $pH = 7+\frac{1}{2}(pKa + \log c_1)$

$$c_0 = \frac{0.01}{200.10^{-3}} = 0.05M \text{ et } pH = 7+\frac{1}{2}(4.75-1.301) = 8.72.$$

39- Soit la réaction : $$MNO_4^- + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$$

D'autre part on a les demi-réactions suivantes :

$$MNO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \Delta G_1^\circ = -5FE_1^\circ$$

$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \qquad \Delta G_2^\circ = +2FE_2^\circ$$

L'équation bilan est :

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G_3^\circ = -3FE_3^\circ$$

$$\Rightarrow -5FE_1^\circ + 2FE_2^\circ = -3FE_3^\circ \Rightarrow E_3^\circ = \frac{5E_1^\circ - 2E_2^\circ}{3}$$

$$E_3^\circ = E^\circ_{(MnO_4^-/MnO_2)} = 1.696 \text{ V}$$

40-1- On a $\ln(P_{N_2O_5}) = f(t)$ est une droite donc la réaction est du premier ordre.

On a : $$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \Rightarrow K = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0.0866 \text{ s}^{-1}$$

La réaction étant d'ordre 1 $\Rightarrow T_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale.

2- A $T_2 = 90°C = 363$ °K ; $$K_2 = \frac{\ln 2}{9.60} = 1.284.10^{-3} \text{ S}^{-1}$$

$$\begin{cases} K_1 = Ae^{-\frac{E_A}{RT_1}} \\ K_2 = Ae^{-\frac{E_A}{RT_2}} \end{cases} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{-\frac{E_A}{T_1}+\frac{E_A}{T_2}} \Rightarrow \ln\frac{K_1}{K_2} = -\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_A = \frac{R\ln\frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} = 104.93 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

41- L'équilibre de dissociation dans l'eau de l'acide HNO_2 est :



$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+ \; ; \; Ka = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2]}$$

L'équilibre de dissociation de l'eau : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

On a d'après la relation de la conservation de la matière :

$c_1 = [Cl^-]$ car HCl est un acide fort ; c_1 étant la concentration initiale en acide HCl.

$$c_2 = [NO_2^-]_{\rightleftharpoons} + [HNO_2]_{\rightleftharpoons}$$

La solution est électriquement neutre : $[Cl^-]+[OH^-]+[NO_2^-]=[H_3O^+]$

La solution est acide $\Rightarrow [OH^-] \ll [H_3O^+]$; on aura :

$$[NO_2^-]=[H_3O^+]-c_1 \text{ et } [HNO_2]=c_1+c_2-[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+]=Ka\frac{[HNO_2]}{[NO_2^-]}=Ka.\frac{\{(c_1+c_2)-[H_3O^+]\}}{[H_3O^+]-c_1}$$

$$[H_3O^+]^2 + [H_3O^+](Ka-c_1)-Ka(c_1+c_2)=0$$

$$c_1 = \frac{50.005}{150} = 0.0167 \text{ M} \; ; \; c_2 = \frac{0.5.100}{150} = 0.333 \text{ M} \; ;$$

$$[H_3O^+]=0.0236 \text{ M} \Rightarrow pH = 1.63.$$

42-1- Soit l'équilibre : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \; ; \; Kb = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$

Soit c_1 la concentration initiale en base NH_3 ;

$$[NH_3]_{\rightleftharpoons} = 0.01\text{-}0.1\alpha \; ; \; [NH_4^+]_{\rightleftharpoons} = [OH^-]_{\rightleftharpoons} = 0.1\alpha$$

$$Kb = \frac{(0.1\alpha)^2}{0.1(1-\alpha)} = \frac{0.1\alpha^2}{1\text{-}\alpha}$$

Comme NH_3 est une base faible, on peut négliger α devant, on aura :

$$Kb = 0.1\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{Kb}{0.1}} = \sqrt{\frac{1.9.10^{-5}}{0.1}} = 0.013784.$$

2- Après dilution de la solution de NH_3 par l'ajout du sel NH_4Cl qui se dissocie complètement, la concentration de NH_3 devient :

$$[NH_3]_{\rightleftharpoons} = \frac{c_1}{2}(1-\alpha') \; ; \; [NH_4^+]_{\rightleftharpoons} = \frac{c_1}{2}\alpha' + \frac{c}{2} \; ; \; [OH^-]_{\rightleftharpoons} = \frac{c_1\alpha'}{2}$$

c est la concentration de NH_4Cl initiale qui se dissocie complètement selon la réaction :

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

On remplace dans Kb les expressions des différentes concentrations trouvées :

$$Kb = \frac{\left(\frac{c_1}{2}\alpha' + \frac{c}{2}\right)\left(\frac{c_1}{2}\alpha'\right)}{\frac{c_1}{2}(1\text{-}\alpha')} = \frac{c_1\alpha^2 + c\alpha'}{2(1-\alpha')} \Rightarrow \frac{c_1}{2}\alpha^2 + \alpha'\left(\frac{c}{2}+Kb\right) - Kb=0$$



On trouve : $\alpha' = 0.00181$.

43-1- Soient les équilibres : $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$; $KF \rightarrow K^+ + F^-$

$$Ka = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]}$$

C.M : $c_1 + c_2 = [HF] + [F^-]$

c_1 et c_2 réfèrent, respectivement, aux concentrations initiales de HF et KF.

E.N.S : $[F^-]+[OH^-] = [K^+]+[H_3O^+]$

On néglige $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ devant c_1 et c_2 on obtient :

$$[F^-]=[K^+] = c_2 \text{ et } [HF]=c_1$$

On remplace les concentrations à l'équilibre trouvées pour HF et F^- dans Ka et on obtient :

$$Ka = \frac{c_2}{c_1}.[H_3O^+] \text{ ou encore } pH\text{-}pKa = \log\frac{c_2}{c_1} = -0.2$$

On résout le système d'équations :

$$\begin{cases} \dfrac{[F^-]}{[HF]} = 10^{-0.2} = 0.63 \\ [F^-]+[HF]=0.3 \end{cases} \Rightarrow [HF]=0.18 \text{ mol.L}^{-1} ; [F^-] = 0.12 \text{ mol.L}^{-1}$$

2- On a : $HF + OH^- \rightarrow F^- + H_2O$

On calcul les concentrations à l'équilibre de HF et F^- après ajout de la base KOH :

$$[HF]_{\rightleftharpoons} = c_1\text{-}c_b \text{ et } [F^-] = c_b$$

On pose $c_b = x$ et on calcul x.

$$pH\text{-}pKa = -0.2 = \log\frac{[F^-]}{[HF]} = 0.63 = \frac{x}{0.3\text{-}x}$$

On trouve : $[F^-] = [OH^-] = x = 0.12 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow m(KOH) = \frac{0.12.200}{1000}.56.1 = 1.3464 \text{ g}$

3- On a : $pH = pKa + \log\frac{[F^-]}{[HF]}$

Si l'on ajoutait le double de la masse du potasse :

$$[F^-] = 0.24 \text{ M et } [HF] = 0.3\text{-}0.24 = 0.06 \text{ M} \Rightarrow pH = 3.2 + \log\frac{0.24}{0.06} = 3.802 .$$

44- $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

Lorsque OH^- sont introduit dans la solution on aura :

$$HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$$

$$pH = pKa + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$



Si c_b est la concentration initiale en base forte on a :

$$pH = 14+\log c_b \Rightarrow c_b = 10^{pH-14} = 10^{13-14} = 10^{-1}\ M$$

La concentration initiale, c_a, en acide HA est calculée à partir des données de point d'équivalence : $\frac{N_aV_a}{1000} = \frac{N_bV_b}{1000} \Rightarrow c_a.20 = c_b.10 \Rightarrow c_a = \frac{0.1.10}{20} = 0.05\ M$

HA est un acide faible, son pH est donné par : $pH = \frac{1}{2}(pKa-\log c_a) \Rightarrow 2pH+\log c_a = pKa$

$$pKa = 8+\log 0.05 = 6.7 \Rightarrow Ka = 10^{-6.7} = 2.10^{-7}.$$

45-1- Soient $c_1 = [HA_1]_i$ et $c_2 = [HA_2]_i$: concentrations initiales, respectivement, en acide HA_1 et HA_2.

On a $\frac{K_1}{c_1} \leq 10^{-2} \Rightarrow$ on peut négliger $[A_1^-]$ devant $[HA_1]$-acide faiblement dissocié) ;

$\frac{K_2}{c_2} \leq 10^{-2}$ on peut négliger $[A_2^-]$ devant $[HA_2]$(acide faiblement dissocié), on aura :

$c_1 = [HA_1]_{\rightleftharpoons}$ et $c_2 = [HA_2]_{\rightleftharpoons}$ (après application de la relation de conservation de matière pour chacun des acides HA_1 et HA_2).

E.N.S : $[A_1^-]+[A_2^-]+[OH^-]=[H_3O^+]$

La solution est acide : $[OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow [A_1^-]+[A_2^-]=[H_3O^+]$

On a : $K_1 = \frac{[H_3O^+][A_1^-]}{[HA_1]} \Rightarrow [A_1^-] = \frac{K_1.c_1}{[H_3O^+]}$

De même on a : $K_2 = \frac{[H_3O^+][A_2^-]}{[HA_2]} \Rightarrow [A_2^-] = \frac{K_1.c_2}{[H_3O^+]}$

$$\frac{K_1.c_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_2.c_2}{[H_3O^+]} = [H_3O^+] \text{ ou encore } [H_3O^+]^2 = K_1.c_1 + K_2.c_2$$

Soit : $[H_3O^+] = \sqrt{K_1.c_1 + K_2.c_2} = 3.63.$

Calculons les pH de chacune des solutions avant le mélange :

Pour l'acide HA_1 on aura : $pH = \frac{1}{2}(pKa_1 - \log c_1) = \frac{1}{2}(5-\log 0.01) = 3.5$;

Pour l'acide HA_2 on aura : $pH = \frac{1}{2}(pKa_2 - \log c_2) = \frac{1}{2}(6-\log 0.01) = 4$

On a donc : $3.5 \prec$ pH du mélange $\prec 4$.

2- Calculons de même les coefficients d'ionisation de chacun des acides avant et après le mélange :

Avant le mélange, on a pour l'acide HA_1 : $\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1}{c_1}} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{10^{-2}}} = \sqrt{10^{-3}} = 0.032$;

Pour l'acide HA_2 : $\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2}{c_2}} = \sqrt{\frac{10^{-6}}{10^{-2}}} = \sqrt{10^{-4}} = 0.01.$



Après le mélange :
Soient c et c' les concentrations relatives, respectivement, à chacun des acides HA_1 et HA_2 après le mélange. α_1' et α_2' désignent, respectivement, les coefficients d'ionisation des acides HA_1 et HA_2.

On a :
$$\alpha_1' = \frac{[A_1^-]}{c_1'} = \frac{[A_1^-]}{[A_1^-]+[HA_1]} = \frac{[A_1^-]}{[A_1^-]+\frac{[A_1^-].[H_3O^+]}{K_1}}$$

$$\alpha_1' = \frac{K_1}{K_1+[H_3O^+]} \quad \text{et } \alpha_2' = \frac{K_2}{K_2+[H_3O^+]}$$

On a :
$$[H_3O^+] = 2.34.10^{-4} \Rightarrow \alpha_1' = \frac{10^{-5}}{10^{-5}+2.34.10^{-4}} = 4.1.10^{-2} \text{ et } \alpha_2' = \frac{10^{-6}}{10^{-6}+2.34.10^{-4}} = 4.3.10^{-3}$$

On obtient : $\alpha_1' \succ \alpha_1$ et $\alpha_2' \prec \alpha_2$.

46- On considère l'équilibre hétérogène : $CaSO_{4(S)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$

1- Les concentrations molaires de Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont :
$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \frac{500.10^{-3}}{136} = 0.00368 \text{ M}$$

2-
$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 0.00001354 \prec Ks.$$

3- Lorsqu'on ajoute 1 litre d'eau pure, les concentrations seront divisées par 2.
$$\Rightarrow [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.84.10^{-3} \text{ M}.$$

47-1- Soit l'équilibre hétérogène : $Fe(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

On a :
$$Ks = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{Ks}{4}} = 5.83.10^{-6} \text{ M}$$

On a :
$$[OH^-] = 2S \Rightarrow [OH^-] = 2S = 1.17.10^{-5} \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1.17.10^{-5}} = 8.55.10^{-10} \text{ M}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 9.1.$$

2- Calculons la solubilité du sel $Fe(OH)_2$ à pH = 10.

On a :
$$[Fe^{2+}] = \frac{Ks}{[OH^-]} \text{ et } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{7.94.10^{-16}}{10^{-8}} = 7.94.10^{-8} \text{ M}$$

3- On a $[Fe^{2+}] = 5.10^{-2}$ M.
$$[OH^-]^2 = \frac{Ks}{[Fe^{2+}]} = \frac{7.94.10^{-16}}{5.10^{-2}} = 1.59.10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = 1.26.10^{-7} \text{ M}$$

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{10^{-14}}{1.26.10^{-7}} = 7.94.10^{-8}\ M$$

A pH = 7.1 débute la précipitation.

48-1- Soit hétérogène : $AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$; $Ks = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right]$

$$S = \sqrt{Ks} = \sqrt{10^{-9.75}} = 1.33.10^{-5}\ M$$

Lorsqu'on ajoute une solution de NaCl de concentration c, la solubilité devienne :

$$\left[Cl^-\right] = S+c\ ;\ \left[Ag^+\right] = S$$

$$Ks = S(S+c) = S^2+Sc$$

On néglige S^2 devant Sc du fait da la faible valeur de S^2, on aura :

$$Ks = Sc \Rightarrow S = \frac{Ks}{c} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-3}} = 10^{-6.75} = 1.78.10^{-7}\ M$$

2- Calculons la nouvelle concentration de c : $c = \frac{100.5.10^{-2}}{(100+90)} = 5.10^{-3}\ M$

$$pH = -\log c = -\log 5.10^{-3} = 2.301.$$

Calculons la masse du précipité formé :

$$S = \frac{Ks}{c} = \frac{10^{-9.75}}{5.10^{-3}} = 3.55.10^{-8}\ M$$

On peut donc considérer que la totalité de AgCl initialement en solution a précipité.

$$n_{AgCl} = \frac{1.33.10^{-5}.900}{1000} = 1.2.10^{-5}\ mole$$

$$m_{AgCl} = n_{AgCl}.M_{AgCl} = 1.2.10^{-5}.143.4 = 1.72\ mg$$

3- Soit V le volume de NH_3 ajouté à la solution de AgCl et il se forme l'équilibre :

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

avec $$K_D = \frac{[NH_3]^2\left[Ag^+\right]}{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]} = 10^{-7.2} \qquad (1)$$

On a d'autre part : $$Ks = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right] = 10^{-9.75} \qquad (2)$$

$$\left[Cl^-\right] = \frac{5.10^{-2}}{1+V} \qquad (3)$$

L'électroneutralité de la solution : $\left[Ag^+\right]+\left[Ag(NH_3)_2^+\right]=\left[Cl^-\right]=\frac{0.05}{1+V}$ (4)

La conservation de matière sur NH_3 :

De (2) et (3) : $$[NH_3]+2\left[Ag(NH_3)_2^+\right]=\frac{0.05V}{1+V} \qquad (5)$$

Le complexe étant très stable, on émet l'hypothèse :

$$\left[Ag(NH_3)_2^+\right] \gg \left[Ag^+\right]_{reste} \Rightarrow \left[Ag(NH_3)_2^+\right]=\frac{0.05V}{1+V}$$

(4) et (5) : $$[NH_3]=\frac{0.05V}{1+V}-\frac{2.0.05}{1+V}=\frac{0.05V-0.1}{1+V}$$



$$K_D = \frac{\frac{Ks}{0.05}\cdot\left(\frac{0.05V-0.1}{1+V}\right)^2}{\frac{0.05}{1+V}} = \frac{Ks(0.05V-0.1)^2}{0.05}$$

$$V = 20.84 \text{ mL}.$$

Vérification

$$\left[Ag^+\right] = 7.76.10^{-8} \text{ M} \ ; \ \left[Ag(NH_3)_2^+\right] = 2.29.10^{-3} \text{ M donc } \left[Ag^+\right] \ll \left[Ag(NH_3)_2^+\right].$$

49-1- À l'anode, on a réaction doxydation : $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$

À la cathode, on a réaction de réduction : $2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag$

Le schéma de la pile est donné dans le cours.

La réaction bilan est : $Cu + 2Ag^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag$

L'application de la loi de Nernst conduit à : $\Delta E = \text{f.e.m.} = \Delta E^\circ + \log\frac{\left[Ag^+\right]^2}{\left[Cu^{2+}\right]}$

Les conditions standard sont : $\left[Ag^+\right] = \left[Cu^{2+}\right] = 1 \text{ M} \Rightarrow \text{f.e.m.} = \Delta E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ$

$$E_a^\circ = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34 \text{ V et } E_c^\circ = E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{f.e.m.} = 0.80\text{-}0.34 = 0.46 \text{ V}.$$

2-

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1e^-$ Réaction d'oxydation

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ Réaction de réduction

Remarque : Aucun des éléments que constituent les électrodes n'est métallique, on introduit un fil de platine dans les solutions pour conduire le courant.

$$E_a = E^\circ_{Fe^{3+}/F^{2+}} + \frac{0.06}{1}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}$$

$$E_c = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0.06}{5}\log\frac{\left[MnO_4^-\right]\left[H^+\right]^8}{\left[Mn^{2+}\right]}$$

$$\text{f.e.m.} = E_c - E_a = E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.73 \text{ V}.$$

Les conditions standard : $\left[MnO_4^-\right] = \left[H^+\right] = \left[Fe^{3+}\right] = \left[Fe^{2+}\right] = 1 \text{ M}.$

50-

$$Cd^{2+} + Fe \rightleftharpoons Cd + Fe^{2+}$$

On a : $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 \text{ V} ; E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40 \text{ V} \Rightarrow E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} \succ E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}$

Comme $[Fe^{2+}] = 1 \text{ M} \Rightarrow E_{Fe^{2+}/Fe} = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.06}{2}\log\left[Fe^{2+}\right] = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe}$

Pour que la pile fonctionne en sens inverse, il faut que :

$$E_{Cd^{2+}/Cd} \prec E_{Fe^{2+}/Fe} = E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44 \text{ V}$$



Soit : $E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} + \frac{0.06}{2}\log\left[Cd^{2+}\right] \prec -0.44 = -0.44 + 0.03\log\left[Cd^{2+}\right] \prec -0.44$

$$\log\left[Cd^{2+}\right] \prec \frac{-0.04}{0.03} \Rightarrow \left[Cd^{2+}\right] \prec 0.05\ M$$

L'électrode du Cd devienne l'anode et celui du Fe la cathode et il se produira la réaction :

$$Cd + Fe^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + Fe.$$




ETUSUP.com